

?E PN=DE 3822921

Ref	Items	Index-term
E1	1	PN=DE 3822918
E2	1	PN=DE 3822919
E3	1	*PN=DE 3822921
E4	1	PN=DE 3822922
E5	1	PN=DE 3822923
E6	1	PN=DE 3822924

?S E3

S2 1 PN="DE 3822921"

?T S2/9

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007760152 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1989-025264/198904

XRAM Acc No: C89-011205

XRPX Acc No: N89-019267

Photopolymerisable compsn contg. organic boranate and organic dyestuff -  
without counter anion as initiator

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Inventor: KITA N; KOIKE M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3822921	A	19890119	DE 3822921	A	19880706	198904 B
JP 1138204	A	19890531	JP 88159890	A	19880628	198928
US 4950581	A	19900821	US 88215353	A	19880705	199036
DE 3822921	C2	19930311	DE 3822921	A	19880706	199310
JP 96009643	B2	19960131	JP 88159890	A	19880628	199609

Priority Applications (No Type Date): JP 87168194 A 19870706

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3822921	A		30		
DE 3822921	C2		30	G03F-007/029	
JP 96009643	B2		36	C08F-002/50	Based on patent JP 1138204

Abstract (Basic): DE 3822921 A

Photopolymerisable compsn. contains a polymerisable monomer (I) with ethylenically unsatd. gp(s)., which can be photopolymerised by actinic light, and a photopolymerisation initiator (II), consisting of a combination of an organic boranate of formula (IIA): In IIa R1-4 independently = a (substd) alkyl, aryl, alkenyl, alkynyl or heterocyclyl gp. or at least 2 of R1-4 = a cyclic structure, provided that at least one of R1-4 = alkyl; Z(+) = an alkali metal or quat. ammonium cation; and an organic dyestuff (IIB) without counter-anion.

The compsn. may also contain a linear organic polymer (III) with high mol. wt.; an organic amine, hydrogen-releasing cpd. and/or free radical initiator; and another initiator component (IIIC), consisting of a cpd. with a C-halogen bond, an aromatic onion salt, an organic

peroxide and/or a thio cpd. of the formula:  $R_1-NH-C(R_2)=S$  or  $R_1-NH-C(R_2)=SH$ ;  $R_1$  = alkyl or (substd.) aryl;  $R_2$  = H or alkyl; or  $R_1 + R_2$  = 5-7-membered carbo- or heterocycle contg. O, S or N; and/or an aryl morpholinoalkyl ketone of the formula: IIId, where  $R_1-2$  independently = H or alkyl or together = alkylene; Ar = an aromatic gp. of the formulae: (i) or (ii), where  $R_3-7$  independently = H, halogen, alkyl, alkenyl, (substd.) aryl, OH, (substd.) alkoxy,  $-S-R_9$ ,  $-SO-R_9$  or  $-SO_2R_9$  provided that at least one of  $R_3-7$  =  $-S-R_9$ ,  $-SO-R_9$  or  $-SO_2R_9$ ;  $R_9$  = alkyl or alkenyl;  $R_8$  = H, alkyl or acyl;  $Y_1$  = H or a morpholinoalkylcarbonyl gp. of the formula(iii)

USE/ADVANTAGE - The compsn. is claimed for coating substrates and may have a protective coat. (III) increases the photo-polymerisation rate and makes the compsn. highly sensitive to a wide range of UV to visible light. The compsn. is as photoresist for the prodn. of printing plates and printed circuits.

Abstract (Equivalent): US 4950581 A

Photopolymerisable compsn. comprises a photopolymerisable vinyl monomer, such that on selective exposure to actinic radiation, polymerised and non-polymerised portions are easily sepd. on treatment with a developer; and a photoinitiator component contg. an organic non-ionic dye and an organoborate of formula  $M^+ (BR_1R_2R_3R_4)^+$ , (I). In (I),  $R_1-R_4$  are identical or different and each denotes opt. substd. alkyl, alkenyl, or aryl, or an opt. substd. heterocyclic gp., or any two or more such gps. may together represent a ring system, but at least one alkyl gp. is present; and M is an alkali metal or opt. substd. ammonium.

USE - The prods. exhibit improved photochemical sensitivity to visible light, laser beams, u.v. radiation etc. esp. for the prodn. of printing plates, etc. (22pp)t

Title Terms: PHOTOPOLYMERISE; COMPOSITION; CONTAIN; ORGANIC; BORANATE; ORGANIC; DYE; COUNTER; ANION; INITIATE

Derwent Class: A89; E19; E23; G06; L03; P83; P84; V04

International Patent Class (Main): C08F-002/50; G03F-007/029

International Patent Class (Additional): C07D-253/02; C07D-405/10; C07D-409/10; G03C-001/68; G03C-005/16; G03F-007/028; G03F-007/10

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A09; A12-E07A; A12-L02B1; A12-L02B2; A12-W07B; A12-W07C; E05-C; E06-H; E25-B; G05-A; G06-D05; G06-D06; G06-F03B; G06-F03D; L03-H04E2; L04-C05

Manual Codes (EPI/S-X): V04-R01A

Plasdoc Codes (KS): 0030 0034 0035 0036 0204 0206 0211 0224 0039 0040 0042  
 0043 0045 0046 0048 0049 0051 0052 0171 0172 0227 0228 3152 0418 0486  
 0488 0489 0492 0584 0586 0587 0590 0640 0642 0643 0646 1163 1165 1166  
 1169 1170 1172 1173 1176 1212 1214 1215 1218 1233 1235 1236 1239 1384  
 1408 1410 1411 1414 2007 2016 2020 2023 2027 2028 2043 2066 2068 2079  
 2102 2194 2198 2280 2285 2291 2293 2294 2300 2301 2318 2386 2393 2427  
 2437 2439 2493 2507 2509 2585 2718 2726 2728 2740 2805 2813 1151 0502  
 0600

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02- 03& 034 06- 074 075 077 079 08& 081 086 09& 09- 10& 10- 104  
 130 132 133 134 135 137 15& 15- 155 157 17& 20- 228 231 244 245 264  
 266 267 27& 273 28& 293 294 316 318 332 335 341 342 347 353 359 398  
 40- 402 408 409 41- 414 42- 431 44& 443 47& 473 477 48- 524 546 57-  
 575 583 589 59& 623 627 628 658 659 660 679 681 688 689 691 726  
 \*002\* 014 02- 03& 034 06- 074 075 077 079 08& 081 085 086 09& 09- 10& 10-  
 104 130 132 133 134 135 137 15& 15- 155 157 17& 20- 228 231 244 245  
 264 266 267 27& 273 28& 293 294 316 318 332 335 341 342 347 353 359

398 40- 402 408 409 41- 414 42- 431 44& 443 47& 473 477 48- 524 546  
 57- 575 583 589 59& 623 627 628 658 659 660 679 681 688 689 691 726

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A100 A111 A970 B405 B505 B605 B720 B744 B809 B831 B840 C710 D010  
 D019 D020 D040 D049 D601 D621 D699 F011 F012 F013 F014 F018 F019  
 F020 F021 F029 F111 F199 F423 F431 F433 F499 G001 G002 G003 G010  
 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G030 G033 G034 G035 G039  
 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G543 G553 G563 G599 H100 H101 H102  
 H103 H121 H122 H123 H141 H142 H143 H161 H162 H163 H181 H182 H183  
 H321 H322 H323 H341 H342 H343 H361 H362 H363 H381 H382 H383 H401  
 H402 H403 H404 H421 H422 H423 H424 H441 H442 H443 H444 H461 H462  
 H463 H464 H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H541 H542 H543 H561  
 H562 H563 H581 H582 H583 H584 H589 H600 H602 H603 H608 H609 H621  
 H622 H623 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H681 H682 H683 H689 H713  
 H716 H721 H722 H723 H731 H732 J011 J012 J013 J014 J111 J112 J113  
 J131 J132 J133 J151 J152 J153 J171 J172 J173 J211 J212 J221 J222  
 J231 J241 J242 J251 J252 J261 J262 J271 J272 J273 J521 J522 J523  
 L142 L143 L144 L145 L199 M111 M112 M113 M114 M115 M119 M121 M122  
 M123 M124 M125 M126 M129 M136 M139 M141 M143 M144 M149 M210 M211  
 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M231 M232  
 M233 M250 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314  
 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M342 M351 M361 M391  
 M392 M393 M411 M510 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523 M530 M531  
 M532 M533 M540 M541 M542 M543 M620 M630 M772 M782 M903 Q121 Q338  
 Q349 Q454

\*02\* H1 H181 K0 L7 L722 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222  
 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M273 M283 M320 M416 M620 M650  
 M772 M782 M903 Q121 Q338 Q349 Q454

\*03\* D011 D012 D013 D014 D016 D021 D022 D120 D601 D621 E400 E600 E810  
 F011 F012 F013 F014 F015 F019 F020 F021 F029 F111 F199 F423 F431  
 F433 F499 F523 F620 F710 F720 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021  
 G029 G040 G100 G111 G112 G113 H100 H102 H103 H121 H141 H181 H201  
 H211 H212 H541 H602 H641 H7 H720 H721 H722 H724 H725 J011 J012 J171  
 J172 J211 J221 J222 J241 J242 J271 J272 J521 J581 J592 L145 L910  
 L942 L943 M1 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M123 M132 M133 M134 M135  
 M210 M211 M212 M213 M214 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280 M281  
 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M320 M321 M332 M341 M342 M343  
 M344 M349 M372 M381 M391 M412 M413 M510 M511 M520 M521 M522 M523  
 M530 M531 M532 M533 M540 M782 M903 Q121 Q338 Q349 Q454 02712

\*05\* C216 C316 D012 D013 D014 D019 D021 D022 D023 D024 D025 D100 D120  
 D199 D220 D711 E150 E400 E540 E600 F011 F012 F013 F020 F021 F111  
 F211 F423 F431 G010 G013 G019 G020 G021 G040 G060 G100 G740 H103  
 H141 H142 H143 H181 H201 H341 H342 H343 H401 H402 H403 H404 H441  
 H442 H443 H444 H521 H541 H542 H543 H594 H599 H600 H603 H604 H608  
 H609 H641 H642 H643 H713 H714 H715 H716 H721 H722 H723 J011 J012  
 J013 J014 J111 J211 J241 J242 J5 J521 J522 J581 J582 K410 K431 K432  
 K433 K442 K910 L142 L721 L9 L941 L942 L960 M113 M115 M116 M121 M122  
 M123 M124 M125 M126 M129 M131 M136 M139 M141 M142 M143 M147 M150  
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M231  
 M232 M233 M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M312 M320  
 M321 M332 M342 M349 M372 M381 M391 M412 M511 M512 M520 M521 M530  
 M531 M532 M540 M541 M782 M903 Q121 Q338 Q349 Q454 02712 03493 03577  
 03624

\*06\* D014 D021 D022 D023 D024 D029 D220 D420 E570 E880 G010 G011 G012  
 G013 G014 G015 G016 G020 G021 G040 G100 G221 H103 H141 H181 H211  
 H521 H541 H561 H581 H600 H602 H603 H608 H621 H642 J011 J221 J261 J5  
 J521 J561 L640 L941 M113 M115 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216

M220 M221 M222 M223 M224 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280  
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M320 M321 M331 M332 M333  
M342 M373 M383 M391 M412 M511 M520 M530 M531 M540 M782 M903 Q121  
Q338 Q349 Q454 02712 03493 03577 03624 40009 40011 43940 43942 52684  
54264

Chemical Fragment Codes (M4):

\*04\* D011 D012 D013 D014 D016 D021 D022 D120 D601 D621 E400 E600 E810  
F011 F012 F013 F014 F015 F019 F020 F021 F029 F111 F199 F423 F431  
F433 F499 F523 F620 F710 F720 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021  
G029 G040 G100 G111 G112 G113 H100 H102 H103 H121 H141 H181 H201  
H211 H212 H541 H602 H641 H7 H720 H721 H722 H724 H725 J011 J012 J171  
J172 J211 J221 J222 J241 J242 J271 J272 J521 J581 J592 L145 L910  
L942 L943 M1 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M123 M132 M133 M134 M135  
M210 M211 M212 M213 M214 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280 M281  
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M320 M321 M332 M341 M342 M343  
M344 M349 M372 M381 M391 M412 M413 M510 M511 M520 M521 M522 M523  
M530 M531 M532 M533 M540 M782 M903 Q121 Q338 Q349 Q454 W003 W030  
W335 02712 03493 03577 03624 40009 40011 43940 43942 52684 54264

Ring Index Numbers: 02712; 03493; 03577; 03624; 40009; 40011; 43940; 43942;  
52684; 54264

Derwent Registry Numbers: 0437-U; 1740-U

?LOGOFF Y

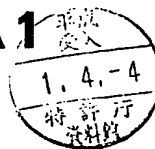
①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3822921 A1**

②1 Aktenzeichen: P 38 22 921.8  
②2 Anmeldetag: 6. 7. 88  
④3 Offenlegungstag: 19. 1. 89



⑤1 Int. Cl. 4:  
**G03F 7/10**

C 08 F 2/50  
C 07 D 253/02  
C 07 D 405/10  
C 07 D 409/10  
// (C08J 3/28,  
C08K 5:55)C09B 23/1  
0,57/02,57/14

DE 3822921 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
06.07.87 JP P 168194/87

⑦1 Anmelder:  
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

⑦4 Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,  
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑦2 Erfinder:  
Koike, Mitsuru; Kita, Nobuyuki, Shizuoka, JP

⑤4 Photopolymerisierbare Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die eine polymerisierbare Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung, einen Photopolymerisationsinitiator und gegebenenfalls ein lineares, organisches Polymer mit hohem Molekulargewicht enthält. Der Photopolymerisationsinitiator umfaßt eine Kombination aus einer borhaltigen Verbindung und einem organischen Farbstoff ohne Gegenanion.

DE 3822921 A1

## Patentansprüche

## 1. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- (i) eine polymerisierbare Monomerverbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die durch aktives Licht photopolymerisiert werden kann, und  
 (ii) einen Photopolymerisationsinitiator,

dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator eine Kombination aus

- (a) einer organischen Verbindung, dargestellt durch die folgende Formel (I)



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkynylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten und wenigstens zwei der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  sich miteinander zur Bildung einer cyclischen Struktur verbinden können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  eine Alkylgruppe ist und worin  $Z^+$  ein Alkalimetallkation oder quaternäres Ammoniumkation bedeutet, und  
 (b) einen organischen Farbstoff ohne Gegenanion umfaßt.

2. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Farbstoff ohne Gegenanion aus der Gruppe der Merocyaninfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe und Xanthen- oder Thioxanthenfarbstoffe gewählt wird.

3. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Farbstoff ohne Gegenanion aus der Gruppe der Merocyaninfarbstoffe gewählt wird.

4. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Farbstoff ohne Gegenanion ein Cumarinfarbstoff ist.

5. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Farbstoff ohne Gegenanion ein Xanthen- oder Thioxanthenfarbstoff ist.

6. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Monomerverbindung aus der Gruppe der Ester von ungesättigten Carbonsäuren und aliphatischen mehrwertigen Alkoholverbindungen und Amid von ungesättigten Carbonsäuren und aliphatischen mehrwertigen Aminverbindungen und Mischungen daraus gewählt wird.

7. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% der polymerisierbaren Verbindung (i) enthält.

8. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% der polymerisierbaren Verbindung (i) enthält.

9. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 0,01 bis etwa 60 Gew.-% des Photopolymerisationsinitiators (ii), bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Verbindung (i), enthält.

10. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% des Photopolymerisationsinitiators (ii), bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Verbindung (i), enthält.

11. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung der Formel I in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-Teilen pro Gewichtsteil des organischen Farbstoffs ohne Gegenanion vorliegt.

12. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin (iii) ein lineares organisches Polymer mit hohem Molekulargewicht umfaßt.

13. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 30 bis etwa 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, des linearen organischen Polymers mit hohem Molekulargewicht (iii) umfaßt.

14. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Komponente (i) zu dem linearen Polymer mit hohem Molekulargewicht (iii) im Bereich von etwa 1/9 bis etwa 7/3 als Gewichtsverhältnis liegt.

15. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis im Bereich von etwa 1/7 bis etwa 5/5 als Gewichtsverhältnis liegt.

16. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin wenigstens eine organische Aminverbindung, eine Wasserstoff zur Verfügung stellende Verbindung und ein Radikalerzeugungsmittel umfaßt.

17. Beschichteter Träger, dadurch gekennzeichnet, daß er die Zusammensetzung nach Anspruch 1 umfaßt.

18. Beschichteter Träger nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß er weiterhin eine Schutzschicht umfaßt.

19. Beschichteter Träger, dadurch gekennzeichnet, daß er die Zusammensetzung nach Anspruch 11 umfaßt.

20. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Photopolymerisationsinitiator weiterhin (c) wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus (1) einer Verbindung mit einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung, (2) einem aromatischen Oniumsalz, (3) einem organischen Peroxid und (4) einer Thioverbindung der Formel II oder II',



worin  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe bedeutet, und  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet, oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zusammen eine nichtmetallische Atomgruppe bilden, die ein Heteroatom, gewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatomen, enthalten kann, die zur Bildung eines 5- bis 7gliedrigen Rings oder eines 5- bis 7gliedrigen heterocyclischen Rings erforderlich ist, und/oder (d) eine Verbindung der Formel III



umfaßt, worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  miteinander verbunden sind zur Bildung einer Alkylengruppe, und Ar eine aromatische Gruppe der Formel



oder der Formel



ist, worin  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine substituierte Alkoxygruppe,  $-\text{S}-\text{R}^9$ ,  $-\text{SO}-\text{R}^9$  oder  $-\text{SO}_2\text{R}^9$  bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$   $-\text{S}-\text{R}^9$ ,  $-\text{SO}-\text{R}^9$  oder  $-\text{SO}_2\text{R}^9$  bedeutet, worin  $\text{R}^9$  eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe bedeutet,  $\text{R}^8$  eine Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe bedeutet, und  $\text{Y}^1$  ein Wasserstoffatom oder



bedeutet.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, insbesondere eine solche, die eine polymerisierbare Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung, einen Photopolymerisationsinitiator mit neuer Zusammensetzung und gegebenenfalls ein lineares organisches Polymer mit hohem Molekulargewicht enthält.

Es ist bekannt, Bilder durch eine photographische Einrichtung unter Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung, die aus einer Mischung aus einer polymerisierbaren Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung, einem Photopolymerisationsinitiator und gegebenenfalls einem Bindemittel mit geeignetem Filmbildungsvermögen und einem Wärmepolymerisationsinhibitor zusammengesetzt ist, zu reproduzieren. Wie in den US-PSen 29 27 022, 29 02 356 und 38 70 524 beschrieben, können gewünschte gehärtete Bilder der lichtempfindlichen Zusammensetzung gebildet werden durch Bilden eines geeigneten Films oder einer Schicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung, Belichten des Films oder der Schicht durch ein gewünschtes Negativ und Entfernen unbelichteter Teile nur durch ein geeignetes Lösungsmittel (nachstehend als "Entwicklung" bezeichnet), weil die vorstehend beschriebene Art der lichtempfindlichen Zusammensetzung bei der Photopolymerisation durch Strahlung mit Licht gehärtet und insolubilisiert wird. Solch eine lichtempfindliche Zusammensetzung ist natürlich zur Herstellung von Druckplatten usw. sehr geeignet.

Da eine polymerisierbare Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung selbst keine ausreichende Lichtempfindlichkeit besitzt, wurde bereits vorgeschlagen, einen Photopolymerisationsinitiator zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit zuzugeben. Beispiele für solche Polymerisationsinitiatoren schließen Benzyl, Benzoin, Benzoinethylether, Michler's Keton, Anthrachinon, Acridin, Phenazin, Benzophenon und 2-Ethylanthrachinon ein.

Wenn die vorstehend beschriebenen bekannten Photopolymerisationsinitiatoren verwendet wurden, zeigte die photopolymerisierbare Zusammensetzung jedoch eine geringere Ansprechbarkeit gegenüber einer Härtung. Weiterhin erfordert die Bildbelichtung zur Bildung von Bildern einen langen Zeitraum. Wenn deshalb genaue Bilder gebildet werden sollen, werden keine Bilder mit guter Bildqualität reproduziert, wenn der Betrieb von einer leichten Vibration begleitet ist. Weiterhin muß die Bestrahlungsmenge der Lichtenergie für die Belichtung erhöht werden, was zur Bildung einer großen Menge an Wärme führt. Es gibt ebenfalls ein Problem bei der Bildung von Wärme dadurch, daß ein Film der lichtempfindlichen Zusammensetzung deformiert werden kann oder seine Qualität durch die Wärme ändert.

Bei diesen Photopolymerisationsinitiatoren ist ebenfalls das Photopolymerisationsvermögen durch eine Lichtquelle, deren sichtbarer Lichtbereich nicht länger als 400 nm ist, beträchtlich niedriger als das Photopolymerisationsvermögen durch eine Lichtquelle mit einem Ultraviolettbereich von kürzer als 400 nm. Deshalb ist bei einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die solche bekannten Photopolymerisationsinitiatoren enthält, der Anwendungsbereich sehr begrenzt.

Mit Bezug auf Photopolymerisationssysteme, die auf sichtbares Licht ansprechen, wurden viele Versuche durchgeführt. Beispielsweise gibt die US-PS 28 50 445 an, daß bestimmte Arten von photoreduzierbaren Farbstoffen, wie Bengalrosa, Eosin und Erythrosin, eine wirksame Ansprechbarkeit gegenüber sichtbarem Licht besitzen. Weiterhin wurde als verbesserte Technik ein zusammengesetztes Initiationssystem, das aus einem Farbstoff und einem Amin zusammengesetzt ist (siehe JA-PS 20189/69); ein System, das aus Hexaarylbiimidazol, einem Radikalerzeugungsmittel und einem Farbstoff zusammengesetzt ist (siehe JA-PS 37377/70); ein System, das aus Hexaarylbiimidazol und p-Dialkylaminobenzylidenketon zusammengesetzt ist (siehe die JA-OSen 2528/72 und 155292/79); ein System, das aus einer 3-keto-substituierten Cumarinverbindung und einer aktiven Halogenverbindung zusammengesetzt ist (siehe JA-OS 15503/83), und ein System, das aus einem substituierten Triazin und einem Merocyaninfarbstoff zusammengesetzt ist (siehe JA-OS 151024/79), vorgeschlagen.

Diese Techniken sind sicherlich wirksam bei sichtbarem Licht. Die Lichtempfindlichkeitsgeschwindigkeit ist jedoch noch ungenügend, und es werden weitere Verbesserungen gewünscht.

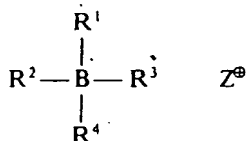
Kürzlich wurde ein Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber ultravioletten Strahlen und ein Verfahren zur Bildung von Bildern unter Verwendung eines Lasers untersucht. Ein UB-Projektionsausstattungsverfahren zur Verwendung bei der Herstellung von Druckplatten, der Herstellung einer direkten Druckplatte durch Laser, Laserfaksimile und Photographie wurden ebenfalls in der Praxis verwendet. Für diese Verfahren wurden hochempfindliche lichtempfindliche Materialien vorgeschlagen. Die Empfindlichkeit dieser lichtempfindlichen Materialien ist jedoch immer noch ungenügend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine hochempfindliche photopolymerisierbare Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, d. h. eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die einen Photopolymerisationsinitiator enthält, der die Photopolymerisationsgeschwindigkeit einer allgemeinen photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die eine polymerisierbare Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung enthält, erhöhen kann.

Es wurde nun gefunden, daß ein besonderes Photopolymerisationsinitiatorsystem die Photopolymerisationsgeschwindigkeit einer polymerisierbaren Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung stark erhöht und eine hochempfindliche photopolymerisierbare Zusammensetzung ergibt.

Erfindungsgemäß wird eine photopolymerisierbare Zusammensetzung zur Verfügung gestellt, die (i) eine polymerisierbare Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, (ii) einen Photopolymerisationsinitiator und gegebenenfalls (iii) ein lineares organisches Polymer mit hohem Molekulargewicht enthält, wobei der Photopolymerisationsinitiator eine Kombination aus (a) einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)





5

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkynylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten und wenigstens zwei der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  eine cyclische Struktur bilden können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  eine Alkylgruppe ist, und worin  $Z^+$  ein Alkalimetallkation oder ein quaternäres Ammoniumkation bedeutet, und (b) einem organischen Farbstoff ohne Gegenanion umfaßt.

10

Die polymerisierbaren Verbindungen mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung, die erfindungsgemäß geeignet sind, sind Verbindungen mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Bindung in ihrer chemischen Struktur. Beispielsweise besitzt die vorstehend genannte Verbindung eine chemische Form, wie die eines Monomers oder eines Prepolymers, d. h. ein Dimer, ein Trimer oder ein Oligomer oder eine Mischung daraus und Copolymere davon.

15

Beispiele für geeignete Monomere und das Copolymer davon schließen Ester von ungesättigten Carbonsäuren und aliphatischen mehrwertigen Alkoholverbindungen und Amide von ungesättigten Carbonsäuren und aliphatischen mehrwertigen Aminverbindungen ein.

20

Spezifische Beispiele für Monomere der Ester von aliphatischen mehrwertigen Alkoholverbindungen und ungesättigten Carbonsäuren schließen einen Acrylsäureester, wie Ethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiolacrylat, Tetramethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantriacyloyloxypropylether, Trimethylethantriacyrat, Hexandiolacrylat, 1,4-Cyclohexandiolacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritdiacyrat, Dipentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythrithexaacyrat, Dipentaerythrittriacyrat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Sorbitpentaacyrat, Sorbithexaacyrat, Triacyloyloxyethylisocyanurat und Polyesteracrylatoligomer, ein.

25

30

Spezifische Beispiele schließen ebenfalls Monomere von Methacrylsäureestern, wie Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylethantrimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolimethacrylat, Hexandiolimethacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrithexamethacrylat, Sorbittrimethacrylat, Sorbittetramethacrylat, Bis[p-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]dimethylmethan und Bis[p-(acryloxyethoxy)phenyl]dimethylmethan, ein.

35

Spezifische Beispiele schließen weiterhin Monomere von Itaconsäureestern, wie Ethylenglykoldiitaconat, Propylenglykoldiitaconat, 1,3-Butandiolitaconat, 1,4-Butandiolitaconat, Methylenglykoldiitaconat, Pentaerythritdiitaconat und Sorbittetraitaconat, ein.

40

Spezifische Beispiele schließen ebenfalls Monomere von Crotonsäureestern, wie Ethylenglykoldicrotonat, Tetramethylenglykoldicrotonat, Pentaerythritdicrotonat und Sorbittetradicrotonat, ein.

Spezifische Beispiele schließen Monomere von Isocrotonsäureestern, wie Ethylenglykoldiisocrotonat, Pentaerythritdiisocrotonat und Sorbittetraisocrotonat, ein.

Spezifische Beispiele für das Monomer eines Maleinsäureesters sind Ethylenglykoldimaleat, Triethylenglykoldimaleat, Pentaerythritdimaleat und Sorbittetramaleat.

45

Mischungen der vorstehend genannten Estermonomere können ebenfalls verwendet werden.

Geeignete spezifische Monomere einer aliphatischen mehrwertigen Aminverbindung und einer ungesättigten Carbonsäure schließen Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbismethacrylamid, Diethylentriamintrisacrylamid, Xylylenbisacrylamid und Xylylenbismethacrylat ein.

50

Weitere Beispiele für polymerisierbare Verbindungen mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung sind Vinylurethanverbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren Vinylgruppen in einem Molekül, erhalten durch Zugabe eines Vinylmonomers mit einer Hydroxygruppe, dargestellt durch die folgende Formel (A), zu einer Polyisocyanatverbindung mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen in einem Molekül, wie solchen, die in der JA-PS 41708/73 beschrieben sind;

55



(A)

worin R und R' jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten.

60

Weitere Beispiele dafür schließen polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate ein, wie die Urethanacrylate, die in der JA-OS 37193/76 beschrieben sind; Polyesteracrylate, die in der JP-OS 64183/73 und den JP-PSen 43191/74 und 30490/77 beschrieben sind, und Epoxyacrylate, die durch Umsetzung von Epoxyharzen und (Meth)acrylsäure erhalten werden können.

Weiterhin können lichterhärtbare Monomere und Oligomere, wie die, die in Nippon Setchaku Kyokai Shi (Journal of Adhesive Society of Japan), Vol. 20, Nr. 7, S. 300—308 beschrieben sind, ebenfalls verwendet werden.

65

Die Menge des Monomers mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe kann 5 bis 50 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise bei 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Der erfindungsgemäß verwendete Photopolymerisationsinitiator ist eine organische Borverbindung. Die organische Borverbindung wird durch die allgemeine Formel (I)



dargestellt, worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkynylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten und zwei oder mehr der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  sich miteinander zur Bildung einer cyclischen Struktur verbinden können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  eine Alkylgruppe ist und worin  $Z^+$  ein Alkalimetallkation oder ein quaternäres Ammoniumkation bedeutet.

Eine Alkylgruppe der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  schließt eine geradkettige, verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe ein und hat vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome, wie eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Butylgruppe, eine Pentylgruppe, eine Hexylgruppe, eine Octylgruppe, eine Stearylgruppe, eine Cyclobutylgruppe, eine Cyclopentylgruppe und eine Cyclohexylgruppe.

Eine substituierte Alkylgruppe der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  ist eine Alkylgruppe der vorstehend beschriebenen Art mit einem Substituenten, wie einem Hylogenatom (wie Chlor oder Brom), einer Cyanogruppe, einer Nitrogruppe, einer Arylgruppe (vorzugsweise einer Phenylgruppe), einer Hydroxylgruppe, einer  $-N=R^5R^6$ -Gruppe, worin  $R^5$  und  $R^6$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe bedeuten, einer  $-COOR^7$ -Gruppe, worin  $R^7$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe bedeutet, einer  $-OCOR^8$ -Gruppe oder einer  $-OR^8$ -Gruppe, worin  $R^8$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe bedeutet.

Eine Arylgruppe der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  schließt eine Arylgruppe mit 1 bis 3 Ringen, wie eine Phenylgruppe oder eine Naphthylgruppe, ein, und eine substituierte Arylgruppe der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  schließt eine vorstehend beschriebene Arylgruppe mit den gleichen Substituenten wie für die Alkylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ein.

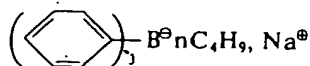
Eine Alkenylgruppe der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  schließt eine geradkettige, verzweigt-kettige oder cyclische Alkenylgruppe mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ein, und Substituenten für die Alkenylgruppe schließen die gleichen Substituenten wie für die Alkylgruppe ein.

Eine Alkynylgruppe der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  schließt eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkynylgruppe mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ein, und Substituenten für die Alkynylgruppe schließen die gleichen Substituenten wie für die Alkylgruppe ein.

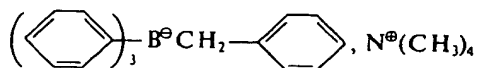
Eine heterocyclische Gruppe der Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  schließt einen 5- oder mehrgliedrigen Ring, vorzugsweise einen 5- bis 7gliedrigen Ring, der wenigstens ein Atom, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus N, S und O, enthält, ein, und der heterocyclische Ring kann ein kondensierter Ring sein. Die Substituenten für die heterocyclische Gruppe schließen die gleichen Substituenten wie für die Arylgruppe ein.

Beispiele für solche organischen Borverbindungen sind die in den folgenden Formeln (a) bis (g) angegebenen Verbindungen und die Verbindungen, die in den US-PSen 35 67 453 und 43 43 891 und den europäischen Patenten 109 772 und 109 773 beschrieben sind:





(f)

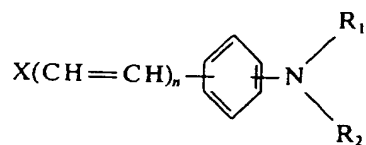


(g)

5

Geeignete organische Farbstoffe ohne Gegenanion für den Photopolymerisationsinitiator, der erfindungsgemäß verwendet wird, schließen Farbstoffe vom Merocyanintyp, Farbstoffe von Cumarintyp und Xanthen- oder Thioxanthenfarbstoffe ein. 10

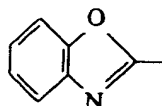
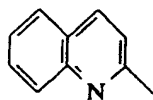
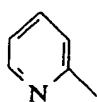
Beispiele für Merocyaninfarbstoffe sind die durch die folgenden Formeln (B) und (C) dargestellten Farbstoffe:



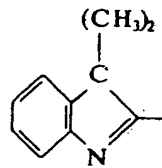
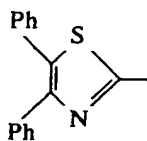
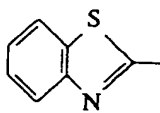
(B)

15

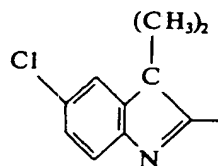
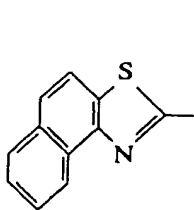
worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet und X 20



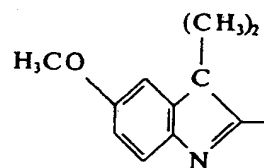
25



30



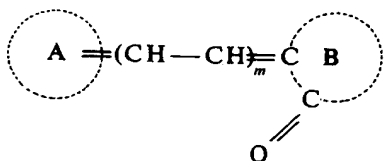
oder



40

45

bedeutet, worin Ph eine Phenylgruppe bedeutet; 50

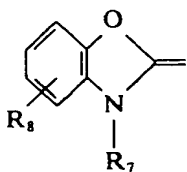
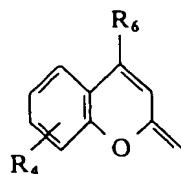
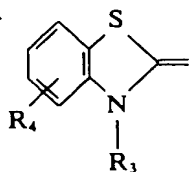
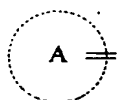


(C)

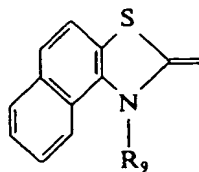
55

worin  $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet und 60

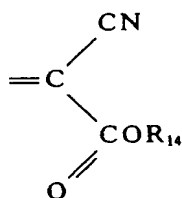
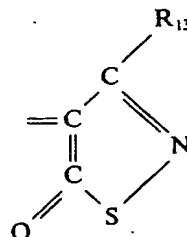
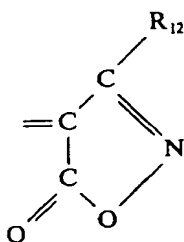
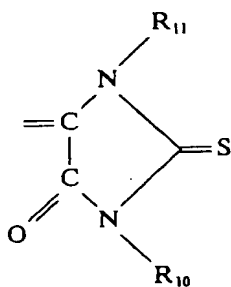
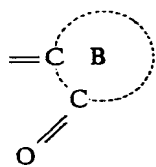
65



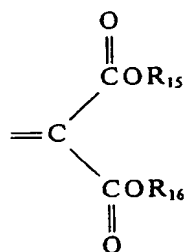
oder



bedeutet,

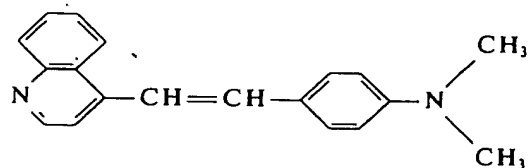


oder



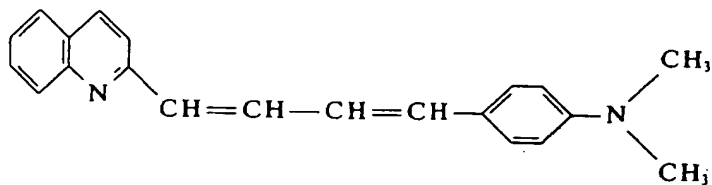
bedeutet, worin  $R_3$  und  $R_{16}$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine heterocyclische Gruppe bedeuten.

Spezifische Beispiele für die Merocyaninfarbstoffe sind die folgenden:



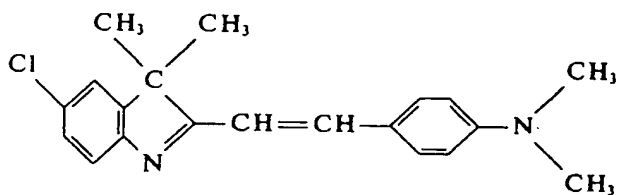
(1)

5



(2)

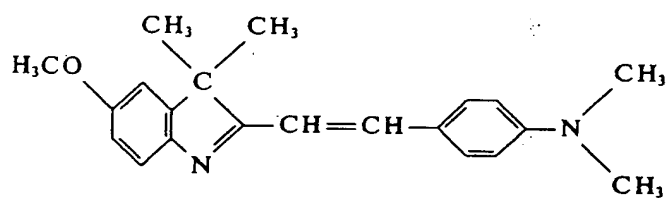
10



(3)

15

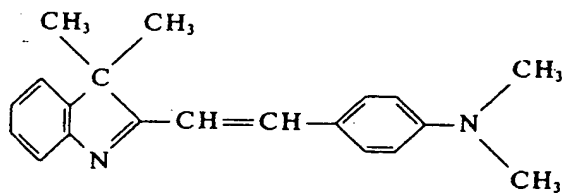
20



(4)

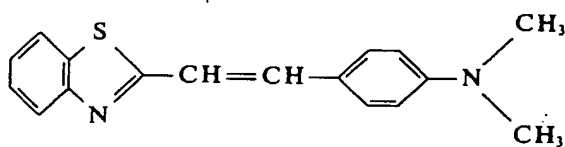
25

30



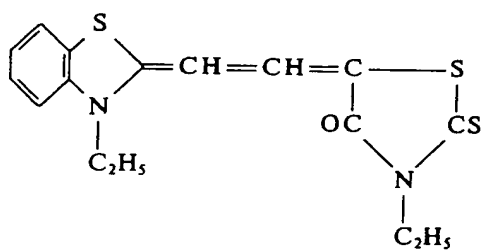
(5)

35



(6)

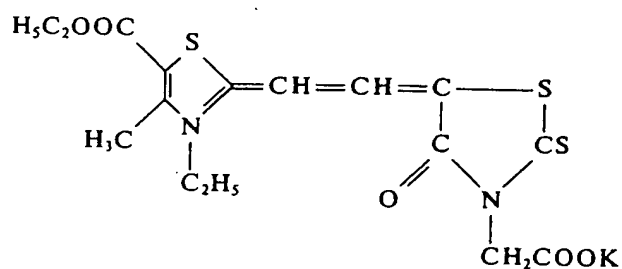
40



(7)

45

50

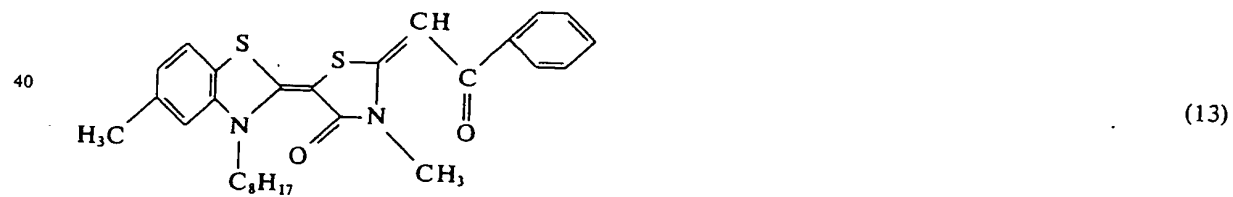
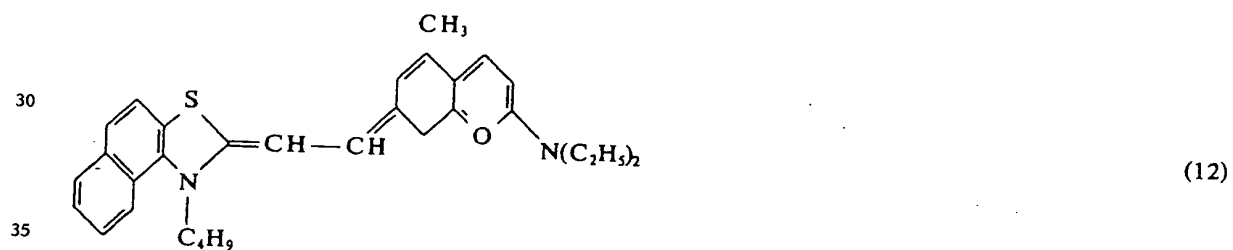
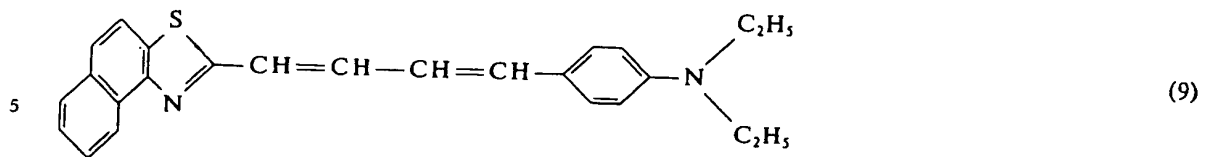


(8)

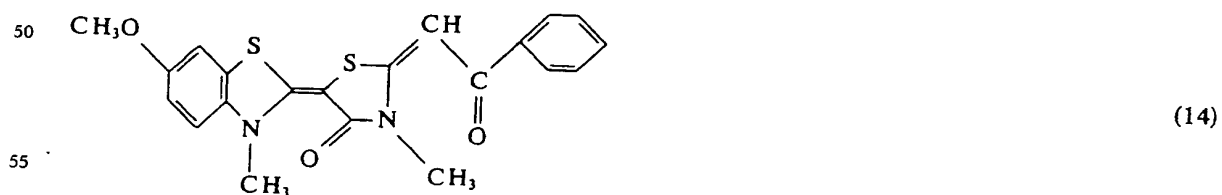
55

60

65



und



60 Beispiele für Coumarinfarbstoffe, die erfindungsgemäß verwendet werden können, schließen Farbstoffe der allgemeinen Formel (D) ein

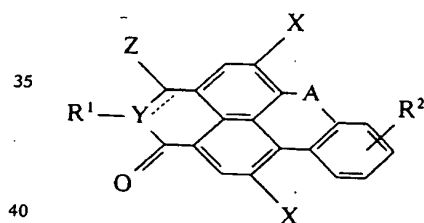


worin Q—CN, — R<sup>1</sup> oder Z—R<sup>1</sup>— bedeutet, worin R<sup>1</sup> eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryloxygruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen und Heteroatomen, die den Ring aufbauen, oder eine Hydroxygruppe bedeutet und Z eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Sulfinylgruppe oder eine Arylendicarbonylgruppe bedeutet; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylthiogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe, worin jeder Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome besitzt, eine Hydroxygruppe, eine Acyloxygruppe, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder eine 5- oder 6gliedrige heterocyclische Gruppe bedeuten, wobei zwei oder drei der Substituenten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> einen kondensierten Ring oder ein kondensiertes Ringsystem bilden können, worin jeder Ring ein 5- oder 6gliedriger Ring ist zusammen mit den Kohlenstoffatomen, die den Ring bilden, an die R<sup>2</sup> bei R<sup>5</sup> gebunden sind, und R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet.

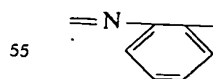
Spezifische Beispiele für geeignete Cumarinfarbstoffe schließen

- 3-Benzoyl-5,7-dimethoxycumarin,
- 3-Benzoyl-7-methoxycumarin,
- 3-Benzoyl-6-methoxycumarin,
- 3-Benzoyl-8-ethoxycumarin,
- 7-Methoxy-3-(p-nitrobenzoyl)cumarin,
- 3-Benzoylcumarin,
- 3-(p-Nitrobenzoyl)cumarin,
- 3-Benzoylbenzo[f]cumarin,
- 3,3'-Carbonylbis(7-methoxycumarin),
- 3-Acetyl-7-methoxycumarin,
- 3-Benzoyl-6-bromcumarin,
- 3,3'-Carbonylbiscumarin,
- 3-Benzoyl-7-dimethylaminocumarin,
- 3,3'-Carbonylbis-(7-diethylaminocumarin),
- 3-Carboxycumarin,
- 3-Carboxy-7-methoxycumarin,
- 3-Ethoxycarbonyl-6-methoxycumarin,
- 3-Ethoxycarbonyl-7-methoxycumarin,
- 3-Acetylbenzo[f]cumarin,
- 3-(l-Adamantoyl)-7-methoxycumarin,
- 3-Benzoyl-7-hydroxycumarin,
- 3-Benzoyl-6-nitrocumarin,
- 3-Benzoyl-7-acetocumarin,
- 3-Benzoyl-7-diethylaminocumarin,
- 7-Dimethylamino-3-(4-jodbenzoyl)cumarin,
- 7-Diethylamino-3-(4-jodbenzoyl)cumarin,
- 7-Diethylamino-3-(4-diethylaminobenzoyl)cumarin,
- 7-Methoxy-3-(4-methoxybenzoyl)cumarin,
- 3-(4-Nitrobenzoyl)benzo[f]cumarin,
- 3-(4-Ethoxycinnamoyl)-7-methoxycumarin,
- 3-(4-Dimethylaminocinnamoyl)cumarin,
- 3-(4-Diphenylaminocinnamoyl)cumarin,
- 3-[(3-Methylbenzothiazol-2-iriden)acetyl]cumarin,
- 3-[(1-Methylnaphtho[1,2-d]thiazol-2-iriden)-acetyl]cumarin,
- 3,3'-Carbonylbis(6-methoxycumarin),
- 3,3'-Carbonylbis(7-methoxycumarin),
- 3,3'-Carbonylbis(7-dimethylaminocumarin),
- 3,3'-Carbonylbis(5,7-diisopropoxycumarin),
- 3,3'-Carbonylbis(5,7-di-n-propoxycumarin),
- 3,3'-Carbonylbis(5,7-di-n-butoxycumarin),
- 3-Cyano-6-methoxycumarin,
- 3-Cyano-7-methoxycumarin,
- 7-Methoxy-3-phenylsulfonylcumarin,
- 7-Methoxy-3-phenylsulfinylcumarin,
- 1,4-Bis(7-diethylamino-3-cumarilcarbonyl)benzol,
- 7-Diethylamino-5',7'-dimethoxy-3,3'-carbonylbis-cumarin,
- 7-Diethylamino-3-thenoylcumarin,
- 7-Dimethylamino-3-furoylcumarin,
- 7-Diethylamino-3-thenoylcumarin,
- 3-Benzoyl-7-(1-pyrrolidinyl)cumarin,

- 5,7,6'-Trimethoxy-3,3'-carbonylbiscumarin,  
 5,5,7'-Trimethoxy-3,3'-carbonylbiscumarin,  
 7-Diethylamino-6'-methoxy-3,3'-carbonylbiscumarin,  
 3-Nicotinoyl-7-methoxycumarin,  
 5 3-(2-Benzofuranylcarbonyl)-7-methoxycumarin,  
 3-(7-Methoxy-3-cumarinoyl)-1-methylpyrimidiumfluorsulfat,  
 3-(5,7-Diethoxy-3-cumarinoyl)-1-methoxypyridiniumfluorborat,  
 N-(7-Methoxy-3-cumarinoylmethyl)pyridiniumbromid,  
 9-(7-Diethylamino-3-cumarinoyl)-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[a,9a,l-gh]chinolazin-10-on,  
 10 3-Acetyl-7-diethylaminocumarin,  
 3-Acetyl-5,7-dimethoxycumarin,  
 7-Diethylamino-3-(4-dimethylaminocinnamoyl)cumarin,  
 7-Diethylamino-3-(4-diphenylaminocinnamoyl)cumarin,  
 7-Diethylamino-3-(4-dimethylaminocinnamoyl)cumarin,  
 15 7-Diethylamino-3-(4-dimethylaminocinnamylidenacetyl)-cumarin,  
 7-Diethylamino-3-(4-diphenylaminocinnamylidenacetyl)-cumarin,  
 5,7-Dimethoxy-3-(4-dimethylaminocinnamoyl)cumarin,  
 5,7-Dimethoxy-3-(4-diphenylaminocinnamoyl)cumarin,  
 5,7-Dimethoxy-3-(4-dimethylaminocinnamylidenacetyl)cumarin,  
 20 5,7-Dimethoxy-3-(4-diphenylaminocinnamylidenacetyl)-cumarin,  
 7-Diethylamino-3-[3-(9-dijulolidyl)acryloyl]-cumarin,  
 5,7-Dimethoxy-3-[3-(9-dijulolidyl)acryloyl]-cumarin,  
 3,3'-Carbonylbis(7-diethylaminocumarin),  
 3,3'-Carbonylbis(5,7-dimethoxydicumarin),  
 25 3,3'-Carbonylbis(benzo[f]cumarin),  
 3-Benzothiazol-7-diethylaminocumarin,  
 3-Benzimidazol-7-diethylaminocumarin und  
 3-Benzoxazol-7-diethylaminocumarin.  
 Beispiele für Xanthen- oder Thioxanthenfarbstoffe, die erfindungsgemäß verwendet werden können, schlie-  
 30 Ben die Farbstoffe der Formel (E) ein.



worin A ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom bedeutet, X ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom bedeutet, Y ein Kohlenstoffatom oder ein Stickstoffatom bedeutet, worin, wenn Y ein Kohlenstoffatom ist, die  
 45 Bindung zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen (der Teil, der durch die gestrichelte Linie gezeichnet ist) eine Doppelbindung ist, und, wenn Y ein Stickstoffatom ist, die Bindung zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen eine Einfachbindung ist, Z ein Sauerstoffatom (in diesem Fall ist die Bindung zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung), eine Niedrigalkoxygruppe oder eine Niedrigalkanoyl-  
 50 oxygruppe bedeutet, R<sup>1</sup> eine Niedrigalkylgruppe, eine Hydroxyniedrigalkylgruppe, eine Niedrigalkoxyniedrigalkylgruppe oder eine Diniedrigalkylaminoniedrigalkylgruppe bedeutet und R<sup>2</sup> eine Niedrigalkoxygruppe oder eine Diniedrigalkylaminogruppe bedeutet, wobei sich zusätzlich Z und R<sup>1</sup> miteinander zur Bildung von



als -Z-R<sup>1</sup>- verbinden können.

Spezifische Beispiele für das Halogenatom des Substituenten X sind Chlor und Brom. Spezifische Beispiele für  
 60 die Niedrigalkoxygruppe des Substituenten Z sind Methoxy, Ethoxy und Propoxy, und spezifische Beispiele für die Niedrigalkanoylgruppe des Substituenten Z sind Acetyloxy und Propionyloxy.

Spezifische Beispiele für die Niedrigalkylgruppe des Substituenten R<sup>1</sup> sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl und Decyl, und spezifische Beispiele für die Hydroxyniedrigalkylgruppe des Substituenten R<sup>1</sup> sind Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl und Hydroxybutyl. Spezifische Beispiele für die  
 65 Niedrigalkoxyniedrigalkylgruppe des Substituenten R<sup>1</sup> sind Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Ethoxybutyl, Propoxyethyl und Propoxypropyl. Spezifische Beispiele für die Diniedrigalkylaminoniedrigalkylgruppe des Substituenten R<sup>1</sup> sind Dimethylaminomethyl, Dimethylaminoethyl, Dimethylaminopropyl, Diethylaminoethyl, Diethylaminopropyl und Diethylaminobutyl, und spezifische Beispiele für



die Arylgruppe des Substituenten  $R^1$  sind Phenyl, Xylyl, Tolylyl und Naphthyl.

Spezifische Beispiele für die Niedrigalkoxygruppe des Substituenten  $R^2$  sind Methoxy, Ethoxy und Propoxy, und spezifische Beispiele für die Diniedrigalkylaminogruppe des Substituenten  $R^2$  sind Dimethylamino und Diethylamino.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung kann weiter verbessert werden durch Einarbeitung von (c) wenigstens einer Verbindung, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus (1) einer Verbindung mit einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung, (2) einem aromatischen Oniumsalz, (3) einem organischen Peroxid und (4) einer Thioverbindung der Formel II oder II':



worin  $R^1$  eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe bedeutet und  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen eine nichtmetallische Atomgruppe bilden können, die ein Heteroatom, gewählt aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatomen, enthalten kann zur Bildung eines 5- bis 7gliedrigen Rings oder eines 5- bis 7gliedrigen heterocyclischen Rings, und/oder (d) einer Verbindung der Formel III



worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten oder  $R^1$  und  $R^2$  miteinander zur Bildung einer Alkylengruppe verbunden sind und Ar eine aromatische Gruppe der Formel



oder der Formel



bedeutet, worin  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine substituierte Alkoxygruppe,  $-S-R^9$ ,  $-SO-R^9$  oder  $-SO_2R^9$  bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Substituenten  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^7$   $-S-R^9$ ,  $-SO-R^9$  oder  $-SO_2R^9$  bedeutet, worin  $R^9$  eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe bedeutet,  $R^8$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe bedeutet und  $Y^1$  ein Wasserstoffatom oder



bedeutet.

Die Verbindung mit einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung als Komponente (c) schließt s-Triazine mit einer

Trihalogenmethylgruppe (wie Trichlormethyl), Oxadiazole mit einer Trihalogenmethylgruppe, 6-Trihalogenmethyl-2-pyrone, carbonylmethylenheterocyclische Verbindung mit einer Trihalogenmethylgruppe, 4-Halogen-5-trihalogenmethylphenyloxazole und 2-Trihalogenmethylphenyl-4-halogenoxazole ein. Spezifische Beispiele für diese Verbindungen sind beispielsweise in den US-PSen 39 54 475, 44 47 588, 46 19 998, 42 12 970 und 42 79 982 beschrieben.

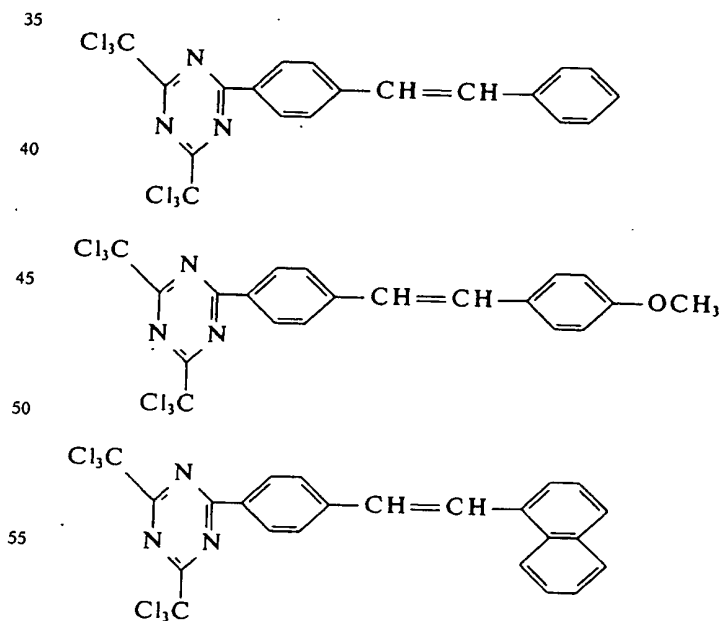
Davon sind s-Triazine mit einer Trihalogenmethylgruppe der Formel IV

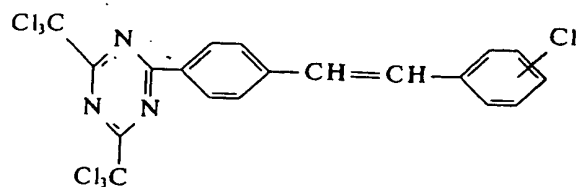


15 bevorzugt, worin X ein Halogenatom bedeutet, Y  $-CX_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR'$ ,  $-N(R')_2$  oder  $-OR'$  bedeutet, worin R' eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe bedeutet, und R  $-CX_3$ , eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte Alkenylgruppe bedeutet. Eine solche Verbindung ist in Wakabayashi et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) beschrieben. Spezifische Beispiele für die Verbindung schließen 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Chlorphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Tolyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(2',4'-Dichlorphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-n-Nonyl-4,6-bis(trichlormethyl)-5-triazin und 2-( $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlorethyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin ein.

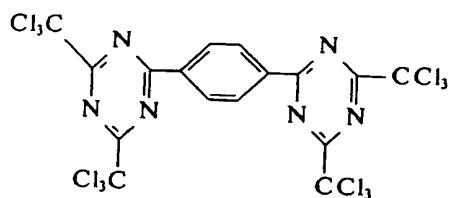
25 Andere Beispiele für die Verbindung der Formel I schließen die in der GB-PS 13 88 492 beschriebenen Verbindungen, wie 2-Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methylstyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-(p-Methoxystyryl)-4-amino-6-trichlormethyl-s-triazin, und die in der JP-OS 133428/78, entsprechend der GB-PS 16 02 903, beschriebenen Verbindungen, wie 2-(4-Methoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, 2-(4-ethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, 2-(4,7-Dimethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin und 2-(Acenaphtoh-5-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, ein.

Weitere Beispiele dafür schließen die in der DE-PS 33 37 024, entsprechend der US-PS 46 19 998, beschriebenen Verbindungen ein:

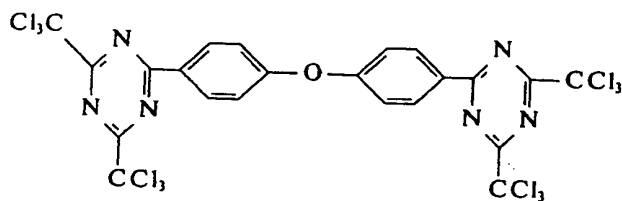




5



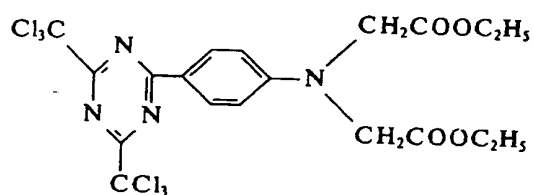
10



15

Weitere Beispiele sind die in der GB-PS 21 95 121 beschriebenen Verbindungen, wie

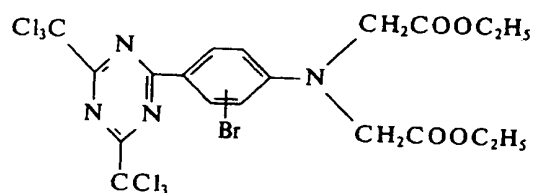
25



30

und

35

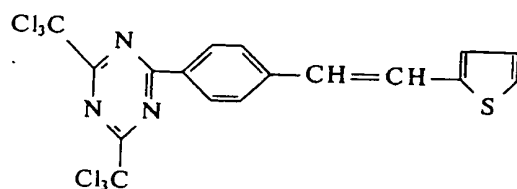


40

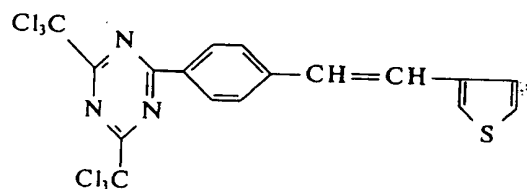
45

Weitere Beispiele für die Verbindung der Formel IV sind die folgenden:

50

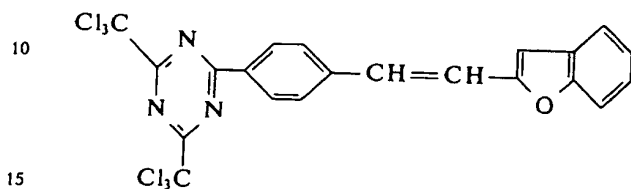
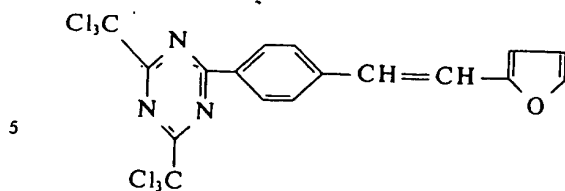


55



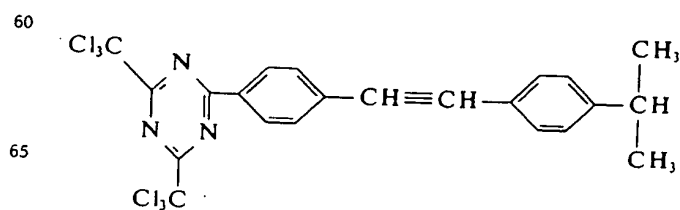
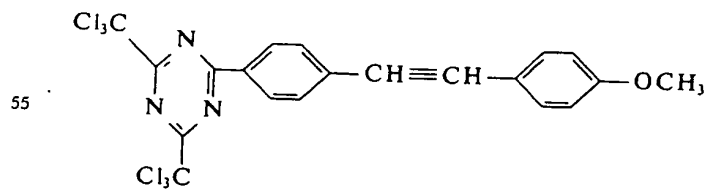
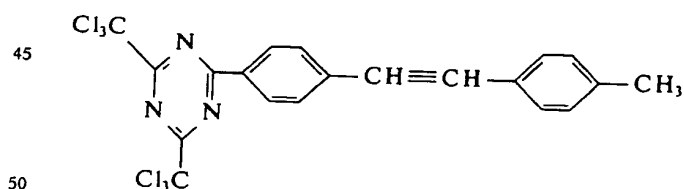
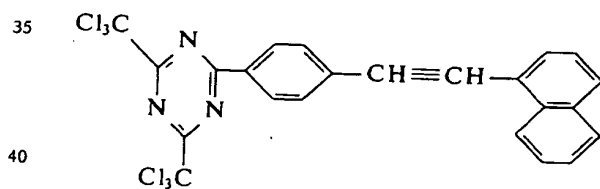
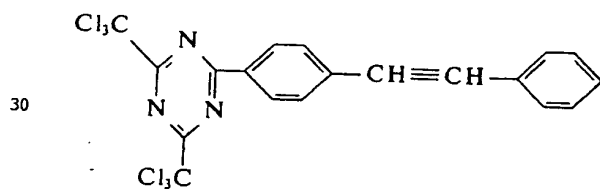
60

65

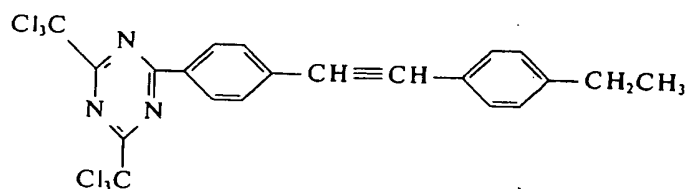


Ein weiteres Beispiel für die vorstehende Verbindung sind die in F. C. Schaefer et al., Journal of Organic Chemistry, 29, 1527 (1964) beschriebenen Verbindungen, wie 2-Methyl-4,6-bis(tribrommethyl)-s-triazin, 2,4,6-tris(Tribrommethyl)-s-triazin, 2,4,6-tris(Dibrommethyl)-s-triazin, 2-Amino-4-methyl-6-tribrommethyl-s-triazin und 2-Methoxy-4-methyl-6-trichlormethyl-s-triazin.

Weitere Beispiele für die vorstehenden Verbindungen sind die in der JA-OS 58241/88, entsprechend der am 5. September 1986 eingereichten US-Patentanmeldung 9 03 711, beschriebenen Verbindungen:



und



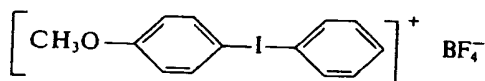
5

10

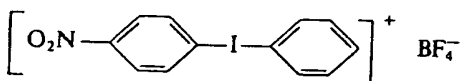
Von den vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel IV sind diejenigen, worin Y — CX<sub>3</sub> ist, besonders bevorzugt.

Das aromatische Oniumsalz als Komponente (c) schließt aromatische Oniumsalze der Gruppen V, VI oder VII des Periodensystems ein, wie N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te und I. Spezifische Beispiele für diese aromatischen Oniumsalze sind in den GB-PSen 15 12 981, 15 12 982, 15 16 511, 15 16 512, 15 16 351, und 15 16 352 beschrieben. Von diesen aromatischen Oniumsalzen sind BF<sub>4</sub>-Salze und PF<sub>6</sub>-Salze bevorzugt. Am meisten bevorzugt sind:

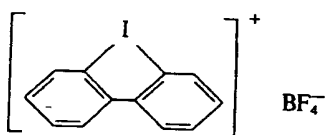
15



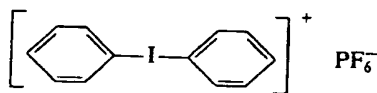
20



25



30



35

Das organische Peroxid als Komponente (c) schließt fast alle organischen Verbindungen mit wenigstens einer Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung pro Molekül ein. Spezifische Beispiele sind in EP-A-1 96 561 und EP-A-1 26 541 beschrieben. Bevorzugte Verbindungen dafür sind Esterperoxide, wie

3,3',4,4'-tetra(t-Butylperoxycarbonyl)benzophenon,  
 3,3',4,4'-tetra(t-Amylperoxycarbonyl)benzophenon,  
 3,3',4,4'-tetra(t-Hexylperoxycarbonyl)benzophenon,  
 3,3',4,4'-tetra(t-Octylperoxycarbonyl)benzophenon,  
 3,3',4,4'-tetra(t-Cumylperoxycarbonyl)benzophenon,  
 3,3',4,4'-tetra(p-Isopropylcumylperoxycarbonyl)benzophenon,  
 und Di-t-butylidiperoxyisophthalat.

40

45

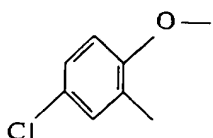
In den Formeln II und II', die die Thioverbindungen als Komponente (c) darstellen, enthält die Alkylgruppe des Substituenten R<sup>1</sup> vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Die Arylgruppe des Substituenten R<sup>1</sup> enthält vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatome und schließt Phenyl- und Naphthylgruppen ein. Die substituierte Arylgruppe schließt die vorstehend beschriebenen Arylgruppen substituiert mit einem Halogenatom (wie Chlor), einer Alkylgruppe (wie Methyl) oder einer Alkoxygruppe (wie Methoxy und Ethoxy) ein. Spezifische Beispiele für die Thioverbindung der Formeln II oder II' sind nachstehend angegeben:

50

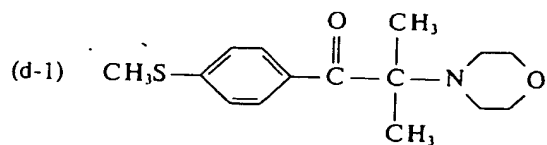
55

60

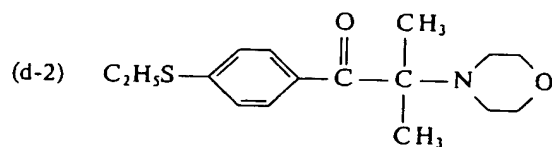
65

Verbin- dung Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	—H	—H
2	—H	—CH <sub>3</sub>
3	—CH <sub>3</sub>	—H
4	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>
5	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
7	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	—CH <sub>3</sub>
8	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
9	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>
11	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub>	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—CH <sub>3</sub>
13	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
14	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub>	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	
16	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —S—	
17	—CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —S—	
18	—CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—S—	
19	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S—	
20	—CH <sub>2</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —S—	
21	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—	
22	—CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —O—	
23	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —O—	
24	—CH=CH—N(CH <sub>3</sub> )—	
25	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —S—	
26	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —S—	
27	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —O—	
28	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	
29	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—	
30	—N=C(SCH <sub>3</sub> )—S—	
31	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NH—	
32		

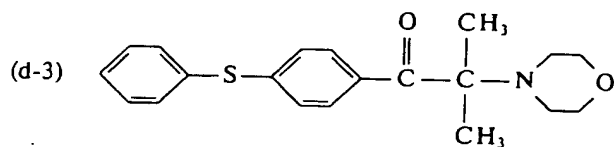
Spezifische Beispiele für die Verbindung der Formel III als Komponente (d) sind nachstehend angegeben:



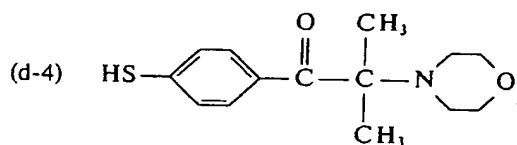
5



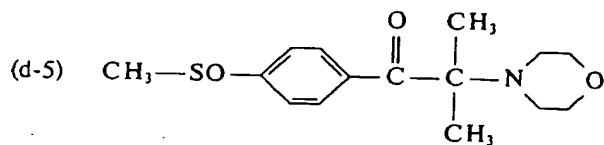
10



15

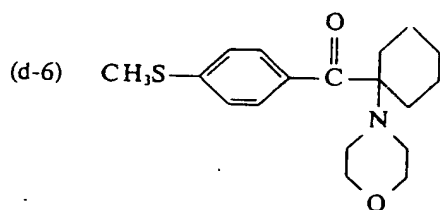


20



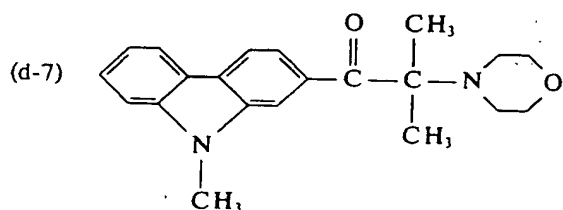
25

30

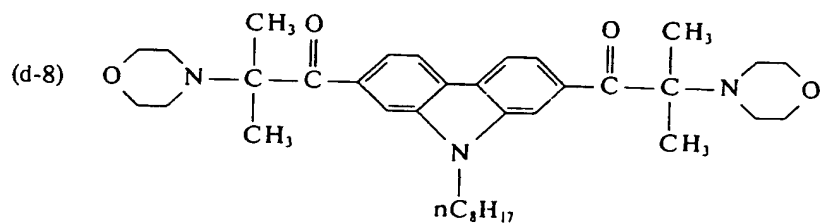


35

40

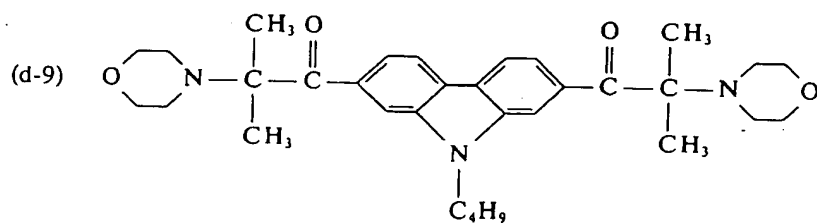


45



50

55



60

65

Unter den Verbindungen der Formel III sind die Verbindungen (d-1), (d-2), (d-8) und (d-9) bevorzugt.

Der Gehalt des Photopolymerisationsinitiators, der in der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung verwendet wird, ist üblicherweise gering. Wenn der Gehalt zu groß ist, treten ungewünschte Wirkungen, wie ein Abfangen des wirksamen Lichts, auf. Die Menge des Photopolymerisationsinitiators, der erfindungsgemäß verwendet wird, sollte deshalb im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise bei 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung und des linearen organischen Polymers mit hohem Molekulargewicht, falls dies verwendet wird, liegen.

Die Menge der organischen Borverbindung (a) der Formel (I) beträgt 0,05 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf 1 Gew.-Teil des organischen Farbstoffs (b).

In dem erfindungsgemäßen Photopolymerisationsinitiatorsystem wird die Komponente (a) zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 0,2 bis 5 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil der Komponente (b) verwendet. Wenn die Komponente (c) in Kombination verwendet wird, wird sie zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,02 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 0,05 bis 10 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil der Komponente (b) verwendet.

Wenn die Komponente (d) in Kombination verwendet wird, wird sie in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,02 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 0,05 bis 10 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil der Komponente (b) verwendet.

In der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung können gegebenenfalls verschiedene organische Aminverbindungen verwendet werden, wodurch das Photopolymerisationsinitiationsvermögen weiter erhöht werden kann.

Beispiele für die organischen Aminverbindungen sind Triethanolamin, Dimethylamin, Diethanolanilin, p-Dimethylaminobenzoesäureethylester und Michler's Keton.

Die Menge der organischen Aminverbindungen, die zugegeben werden kann, liegt vorzugsweise bei etwa 50 Gew.-% bis etwa 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Photopolymerisationsinitiators.

Weiterhin kann der erfindungsgemäß verwendete Photopolymerisationsinitiator gegebenenfalls eine Wasserstoff zur Verfügung stellende Verbindung, wie N-Phenylglycin, 2-Mercaptobenzothiazol und N,N-Dialkylbenzoesäurealkylester, enthalten, um das Photopolymerisationsinitiationsvermögen zu erhöhen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verschiedene Radikalerzeugungsmittel zur Erhöhung des Photopolymerisationsinitiationsvermögens enthalten. Beispiele für solche Radikalerzeugungsmittel sind aromatische Oniumsalze, aromatische Haloniumsalze, Trihalogenmethylverbindungen von s-Triazin, Hexaarylbiimidazolderivate, organische Peroxide, Benzophenone und Thioxanthonderivate.

Als "lineares organisches Polymer mit hohem Molekulargewicht", das erfindungsgemäß verwendet werden kann, können alle linearen organischen Polymere mit hohem Molekulargewicht, die mit den vorstehend genannten photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindungen verträglich sind, ohne Einschränkungen verwendet werden. Ein lineares, organisches, hochmolekulares Polymer, das in Wasser oder schwach-alkalischem Wasser löslich oder quellbar ist (d. h. das mit Wasser oder schwach-alkalischem Wasser entwickelt werden kann) wird jedoch vorzugsweise verwendet.

Vorzugsweise hat das lineare organische Polymer ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von  $1 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^6$ , besonders bevorzugt  $5 \times 10^3$  bis  $5 \times 10^5$ .

Das lineare organische Polymer mit hohem Molekulargewicht wird nicht nur als Filmbildungsmittel für die Zusammensetzung, sondern ebenfalls zur Entwicklung mit Wasser, schwach-alkalischem Wasser oder einem organischen Lösungsmittelentwickler verwendet.

Wenn beispielsweise ein wasserlösliches organisches Polymer mit hohem Molekulargewicht verwendet wird, wird eine Wasserentwicklung möglich. Beispiele für solch ein lineares organisches Polymer mit hohem Molekulargewicht sind Additionspolymere mit Carbonsäure an der Seitenkette, wie die Polymere, die in den JA-PSen 25957/79, 34327/79 und 12577/83 und in den JA-OSen 44615/84, 92723/79, 53836/84 und 71048/84 beschrieben sind. Insbesondere können Methacrylsäurecopolymere, Acrylsäurecopolymere, Itaconsäurecopolymere, Crotonsäurecopolymere, Maleinsäurecopolymere und teilveresterte Maleinsäurecopolymere verwendet werden. Andere Beispiele dafür schließen saure Cellulosederivate mit einer Carbonsäure an der Seitenkette ein. Weitere Beispiele schließen die Polymere ein, die durch Zugabe eines cyclischen Säureanhydrids zu einem Additionspolymer mit einer Hydroxygruppe gebildet werden. Als solche Polymere sind ein Copolymer von Benzyl(meth)acrylat, (Meth)-acrylsäure und gegebenenfalls einem anderen additionspolymerisierbaren Vinylmonomer und ein Copolymer von Allylmethacrylat, Methacrylsäure und gegebenenfalls einem anderen polymerisierbaren Vinylmonomer besonders geeignet. Beispiele für andere wasserlösliche lineare organische Polymere mit hohem Molekulargewicht schließen Polyvinylpyrrolidon und Polyethylenoxid ein.

Als lineare organische Polymere mit hohem Molekulargewicht zur Erhöhung der Festigkeit des gehärteten Films aus der Zusammensetzung sind ebenfalls Polymere, wie alkohollösliches Nylon, ein Polyether von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Epichlorhydrin, geeignet.

Die linearen organischen Polymere mit hohem Molekulargewicht können in die photopolymerisierbare Zusammensetzung in jeder wahlweisen Menge eingearbeitet werden. Wenn ihr Anteil jedoch oberhalb 90 Gew.-% der Zusammensetzung liegt, sind die erhaltenen Ergebnisse beispielsweise in bezug auf die Festigkeit der gebildeten Bilder ungewünscht. Die Menge des Polymers beträgt deshalb vorzugsweise 30 bis



85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der photopolymerisierbaren Zusammensetzung.

Das Mischungsverhältnis der photopolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung zu dem linearen organischen Polymer mit hohem Molekulargewicht beträgt vorzugsweise etwa 1/9 bis 7/3 als Gewichtsverhältnis, besonders bevorzugt etwa 3/7 bis etwa 5/5 als Gewichtsverhältnis.

Erfindungsgemäß ist es ebenfalls bevorzugt, geringe Mengen eines Wärmepolymerisationsinhibitors zur Hemmung des Auftretens einer unnötigen Wärmepolymerisation der polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung während der Herstellung oder Lagerung der photopolymerisierbaren Zusammensetzung zuzugeben. Beispiele für geeignete Wärmepolymerisationsinhibitoren schließen Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-cresol, Pyrogallol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol), 2-Mercaptobenzoimidazol und N-Nitrosophenylhydroxyamin-cersalz ein.

Der Wärmepolymerisationsinhibitor wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, zugegeben.

Zur Verhinderung der Polymerisationshemmung auf Grund von Sauerstoff können höhere Fettsäurederivate der Zusammensetzung zugegeben werden, um auf der Oberfläche der Schicht verteilt zu werden durch eine Phasentrennung, die auftritt.

Das höhere Fettsäurederivat wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, zugegeben.

Zum Färben der lichtempfindlichen Schicht der Zusammensetzung kann weiterhin ein Farbstoff oder ein Pigment der Zusammensetzung zugegeben werden. Der Farbstoff oder das Pigment wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, zugegeben. Zur Verbesserung der Eigenschaften des gehärteten Films oder der Schicht aus der Zusammensetzung können ein anorganisches Füllmittel oder andere Zusätze der Zusammensetzung zugegeben werden.

Bei dem Beschichten der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung wird die Zusammensetzung in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Beispiele für solche Lösungsmittel schließen Aceton, Methylethylketon, Cyclohexan, Ethylacetat, Ethylendichlorid, Tetrahydrofuran, Toluol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, Propylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonoethylether, Acetylaceton, Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, 3-Methoxypropanol, Methoxymethoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylenether, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat, 3-Methoxypropylacetat, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und  $\gamma$ -Butyrolacton ein. Diese Lösungsmittel können einzeln oder als Mischung verwendet werden.

Die Konzentration der Zusammensetzung in der Überzugszusammensetzung beträgt etwa 2 bis etwa 50 Gew.-% als Festkomponenten.

Die Beschichtungsmenge der Zusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 g/m<sup>2</sup> bis etwa 10 g/m<sup>2</sup>, besonders vorzugsweise bei etwa 0,5 g/m<sup>2</sup> bis etwa 5 g/m<sup>2</sup> als Trockengewicht.

Als Träger für die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung wird vorzugsweise ein formstabiles plattenförmiges Material verwendet. Beispiele für das formstabile plattenförmige Material schließen Papiere, Papiere, laminiert mit einem Kunststoff, wie Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol, Platten aus einem Metall, wie Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierung), Zink und Kupfer, Filme aus Kunststoffen, wie Diacetylcellulose, Triacetylcellulose, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylenpolystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und Papiere oder Kunststoffe, laminiert oder dampfabgeschieden mit den vorstehend beschriebenen Metallen, ein.

Von diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte besonders bevorzugt, da sie eine hohe Formstabilität aufweist und billig ist. Weiterhin ist eine Verbundplatte, die aus einem Polyethylenterephthalatfilm mit einer Aluminiumplatte darauf, wie in der JA-PS 18327/73 beschrieben, ebenfalls bevorzugt.

Bei Verwendung eines Metallträgers, insbesondere eines solchen mit einer Aluminiumoberfläche, ist es bevorzugt, daß der Träger einer Oberflächenbehandlung, wie einer Körnungsbehandlung, einer Eintauchbehandlung in eine wäßrige Lösung aus beispielsweise Natriumsilikat, Kaliumfluorzirkonat oder einem Phosphat, oder einer anodischen Oxidationsbehandlung ausgesetzt wird.

Weiterhin ist eine Aluminiumplatte, die gekörnt und dann einer Eintauchbehandlung in eine wäßrige Lösung aus Natriumsilikat ausgesetzt worden ist, erfindungsgemäß bevorzugt. Eine Aluminiumplatte, die einer anodischen Oxidationsbehandlung und anschließender Eintauchbehandlung in eine wäßrige Lösung aus einem Alkalimetallsilikat ausgesetzt worden ist, wie in der JA-PS 5125/72 beschrieben, ist ebenfalls geeignet. Die vorstehend genannte anodische Oxidationsbehandlung wird durch Leiten eines elektrischen Stroms in einen Elektrolyten, zusammengesetzt aus einer wäßrigen Lösung oder nichtwäßrigen Lösung einer anorganischen Säure (wie Phosphorsäure, Chromsäure, Schwefelsäure und Borsäure) einer organischen Säure, wie Oxalsäure oder Sulfaminsäure, oder einem Salz davon einzeln oder als Kombination der Lösungen unter Verwendung einer Aluminiumplatte als Anode durchgeführt.

Die Verwendung einer galvanischen Abscheidung von Silikat, wie in der US-PS 36 58 662 beschrieben, ist erfindungsgemäß ebenfalls wirksam.

Weiterhin ist ein Träger, der elektrolytisch gekörnt worden ist, wie in der JA-PS 27481/71 und den JA-OSen 58602/77 und 30503/77 offenbart, der weiterhin einer kombinierten Oberflächenbehandlung aus der vorstehend beschriebenen anodischen Oxidationsbehandlung und der Natriumsilikatbehandlung ausgesetzt worden ist, ebenfalls geeignet.

Ein Aluminiumträger, der einer mechanischen Körnung, einem chemischen Ätzen, einer elektrolytischen Körnung, einer anodischen Oxidationsbehandlung und einer weiteren Natriumsilikatbehandlung ausgesetzt worden ist, wie in der JA-OS 28893/81 offenbart, kann ebenfalls erfindungsgemäß verwendet werden.

Weiterhin kann ein Aluminiumträger, der der vorstehend beschriebenen Oberflächenbehandlung oder -behandlungen ausgesetzt worden ist und dann mit einem wasserlöslichen Harz, wie Polyvinylphosphonsäure, einem Polymer oder einem Copolymer mit einer Sulfongruppe an der Seitenkette, Polyacrylsäure, einem wasserlöslichen Metallsalz (wie Zinkborat), einem gelben Farbstoff und/oder einem Amin unterschichtet worden ist, verwendet werden.

Die vorstehende hydrophile Behandlung wird angewandt, um der Oberfläche des Trägers eine hydrophile Eigenschaft zu verleihen, als auch um zu verhindern, daß eine schädliche Reaktion der darauf gebildeten photopolymerisierbaren Zusammensetzung auftritt, und um die Adhäsion der darauf gebildeten lichtempfindlichen Schicht zu verbessern.

Auf der Schicht der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die auf dem Träger gebildet wird, kann eine Schutzschicht, zusammengesetzt aus einem Polymer mit einer ausgezeichneten Sauerstoffabfangeigenschaft, wie Polyvinylalkohol oder saure Cellulosen, verwendet werden, um die Polymerisationsinhibierungswirkung durch Sauerstoff in Luft zu verhindern. Ein Überzugsverfahren zur Bildung einer solchen Schutzschicht wird beispielsweise in der US-PS 34 58 311 und der JA-PS 49729/80 beschrieben.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung kann ebenfalls für eine übliche Photopolymerisationsreaktion verwendet werden. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf verschiedenen Gebieten, wie für Photoresists zur Herstellung von Druckplatten und Leiterplatten, verwendet werden. Durch die hohe Empfindlichkeit und die breiten Spektralempfindlichkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung werden insbesondere gute Ergebnisse erhalten, wenn die Zusammensetzung für die lichtempfindlichen Materialien für einen sichtbaren Laser, wie einen Argonlaser, verwendet wird.

Wenn die lichtempfindliche Druckplatte unter Verwendung der photopolymerisierbaren Zusammensetzung als lichtempfindlicher Schicht bildweise belichtet und die unbelichteten Teile der lichtempfindlichen Schicht durch einen Entwickler entfernt werden, werden Bilder erhalten.

Als Entwickler, der vorzugsweise zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte durch Entwickeln der lichtempfindlichen Schicht, zusammengesetzt aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die auf einem Träger gebildet ist, verwendet wird, können die Entwickler, die in der JA-PS 7427/82 beschrieben sind, verwendet werden. Spezifische Beispiele für solche bevorzugten Entwickler schließen eine wäßrige Lösung eines anorganischen Alkalis, wie Natriumsilikat, Kaliumsilikat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natrium-tert-phosphat, Natrium-sec-phosphat, Ammonium-tert-phosphat, Ammonium-sec-phosphat, Natriummetasilikat, Natriumhydrogencarbonat und wäßriges Ammoniak, und eine wäßrige Lösung aus einem organischen Alkali, wie Monoethanolamin, Diethanolamin, ein. Die Konzentration der alkalischen wäßrigen Lösung bei Verwendung als Entwickler liegt bei etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,5 bis 5 Gew.-%.

Die alkalische wäßrige Lösung kann gegebenenfalls ebenfalls eine geringe Menge eines oberflächenaktiven Mittels und eines organischen Lösungsmittels, wie Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol und 2-Butoxyethanol, wie beispielsweise in den US-PSen 33 75 171 und 36 15 480 beschrieben, enthalten.

Weiterhin sind die Entwickler, die in den JA-OSen 26601/75 und 54341/83 und den JA-PSen 39464/81 und 42860/81 beschrieben sind, ebenfalls ausgezeichnet, wenn sie als Entwickler für die vorstehenden Zwecke verwendet werden.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung besitzt eine hohe Empfindlichkeit für aktives Licht mit einem breiten Wellenlängenbereich von Ultraviolettstrahlen bis zu sichtbarem Licht. Dementsprechend kann die Lichtquelle für die Zusammensetzung beispielsweise eine Superhochdruck-, Hochdruck-, Zweisendendruck- oder Niederdruck-Quecksilberlampe, eine chemische Lampe, eine Kohlenbogenlampe, eine Xenonlampe, eine Metallhalogenidlampe, verschiedene sichtbare und ultraviolette Laserlampen, eine Fluoreszenzlampe, eine Wolframlampe oder Sonnenlicht sein.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiele 1 bis 5

Nach dem Körnen der Oberfläche einer Aluminiumplatte einer Dicke von 0,30 mm unter Verwendung einer Nylonbürste und einer wäßrigen Suspension aus Bimsstein von 400 mesh wurde ihre Oberfläche gut mit Wasser gewaschen. Die Aluminiumplatte wurde in eine wäßrige Lösung aus 10%igem Natriumhydroxid zum Durchführen eines Ätzens über 60 s bei 70°C eingetaucht, mit fließendem Wasser gewaschen, neutralisiert und mit einer wäßrigen Lösung aus 20% Salpetersäure gewaschen und dann mit Wasser gewaschen. Die Aluminiumplatte wurde dann einer elektrolytischen Körnungsbehandlung in einer wäßrigen Lösung aus 1% Salpetersäure unter Verwendung eines elektrischen Wechselstroms einer Sinuswelle unter den Bedingungen von 12,7 V (V<sub>A</sub>) bei einer anodischen Elektrizitätsmenge von 160 Coulombs/dm<sup>2</sup> ausgesetzt. Die Oberflächenrauheit betrug 0,6 µm (gezeigt als Ra). Daraufhin wurde die Platte in eine wäßrige Lösung aus 30% Schwefelsäure zur Durchführung einer Entschmutzung (desmating) über 2 min bei 55°C getaucht und dann einer anodischen Oxidationsbehandlung in einer wäßrigen Lösung aus 20% Salpetersäure bei einer elektrischen Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> ausgesetzt, so daß die Bedeckung der anodischen Oxidationsschicht 2,7 g/m<sup>2</sup> betrug.

Auf die so behandelte Aluminiumplatte wurde eine lichtempfindliche Zusammensetzung mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung in einer Trockenbeschichtung von 1,5 g/m<sup>2</sup> aufgebracht und 2 min bei 80°C zur Bildung einer lichtempfindlichen Schicht getrocknet.

Trimethylolpropantri(acryloyloxypropyl)ether	2,0 g
Allylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer	2,0 g
(Copolymerisationsverhältnis als Molverhältnis: 80/20)	

Photopolymerisationsinitiator (in Tabelle 1 gezeigt)  
 Kupferphthalocyaninpigment  
 fluorhaltiges, nichtionisches, oberflächenaktives Mittel  
 (Fluorad FC-430, Handelsname, hergestellt von 3M Co.)  
 Methylethylketon  
 Propylenglykolmonomethyletheracetat

0,2 g

0,03 g

20 g

20 g

5

Auf die so gebildete lichtempfindliche Schicht wurde eine wäßrige Lösung aus 3 Gew.-% Polyvinylalkohol (mit einem Verseifungsgrad von 86,5 bis 89 Mol-% und einem Polymerisationsgrad von 1000) in einer Trockenbeschichtung von 2 g/m<sup>2</sup> aufgebracht und über 2 min bei 100°C getrocknet zur Bildung einer Sauerstoffabfangschicht.

10

Der Lichtempfindlichkeitstest bei sichtbarem Licht wurde unter Verwendung von monochromatischem sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von 488 nm durchgeführt. Das monochromatische Licht von 488 nm wurde durch Leiten von Licht einer Wolframlampe durch einen Kenko Optical Filter BP49 erhalten. Die Empfindlichkeitsmessung wurde unter Verwendung von Fuji PS Step Guide (hergestellt von Fuji Photo Film Co., eine Stufentabelle der transparenten optischen Dichte im Anfangszustand von 0,05 mit einer Erhöhung von 0,15 pro Stufe bis zu 15 Stufen) durchgeführt. Die Empfindlichkeit wurde durch die klare Stufenzahl des PS Step Guide bei der Belichtung von 120 s mit einer Beleuchtung von 25 Lux in dem Oberflächenteil der lichtempfindlichen Schicht gezeigt.

15

Die Entwicklung wurde durch Eintauchen der Platte in einen Entwickler mit der folgenden Zusammensetzung über 1 min bei 25°C durchgeführt.

20

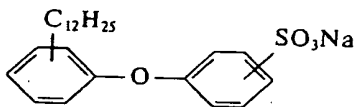
Kaliumsilikat (mit etwa 2,1 g eines  
 Molverhältnisses von SiO<sub>2</sub> K<sub>2</sub>O)  
 Kaliumhydroxid  
 Wasser

30 g

15 g

1000 g

25



3 g

30

Die erhaltenen gemessenen Empfindlichkeiten, die die Wirkungen zeigen, die sich aus dem Wechsel des Photopolymerisationsinitiators ergeben, sind in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt.

35

40

45

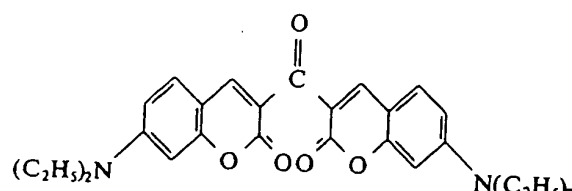
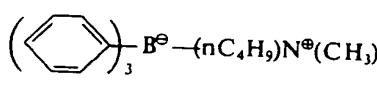
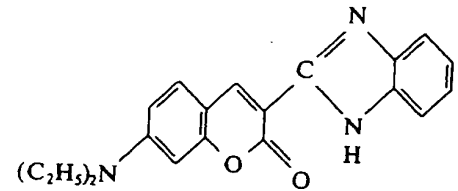
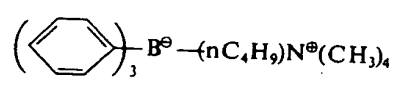
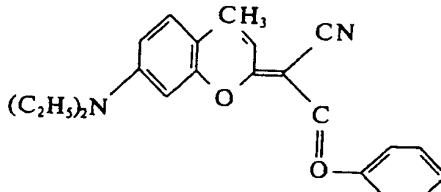
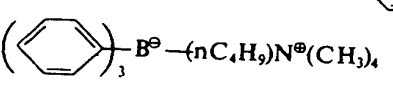
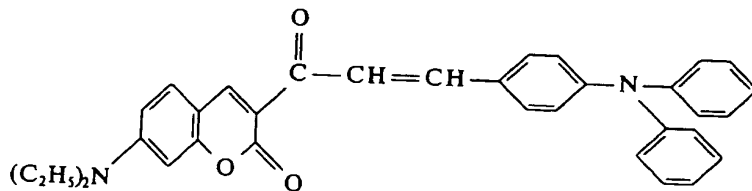
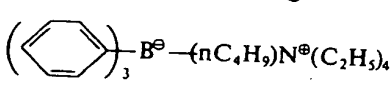
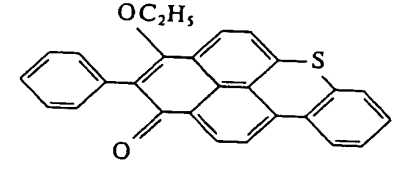
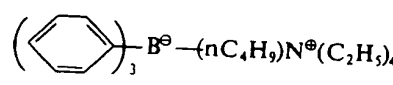
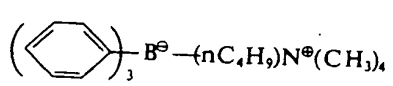
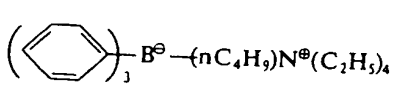
50

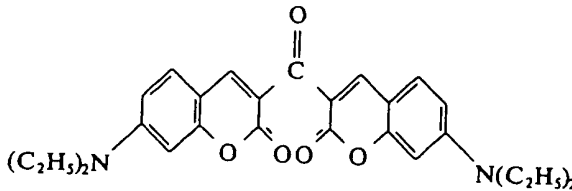
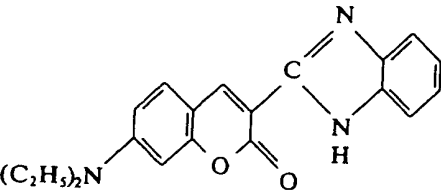
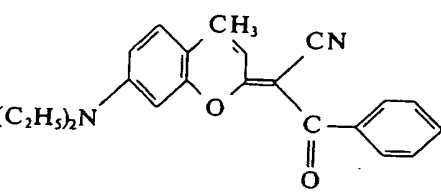
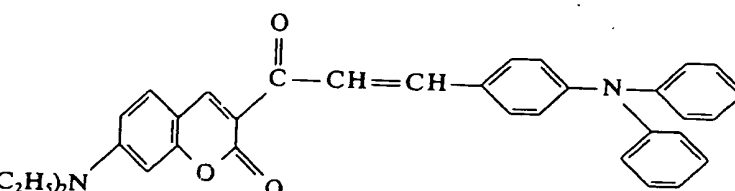
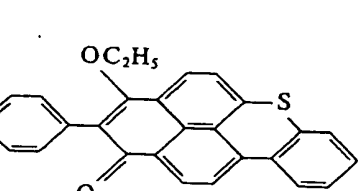
55

60

65

Tabelle 1

Photopolymersisationsinitiator		klare Stufenzahl (Stufe)	
Beispiel 1	 	0,1 g 8,4	
Beispiel 2	 	0,1 g 7,4	
Beispiel 3	 	0,1 g 2,3	
Beispiel 4	 	0,1 g 7,7	
Beispiel 5	 	0,1 g 2,6	
Vergleichs- beispiel 1		0,1	Es bildete sich kein Bild
Vergleichs- beispiel 2		0,1	Es bildete sich kein Bild

Photopolymersisationsinitiator		klare Stufenzahl (Stufe)	
Vergleichs- beispiel 3		0,1	Es bildete sich kein Bild
Vergleichs- beispiel 4		0,1	Es bildete sich kein Bild
Vergleichs- beispiel 5		0,1	Es bildete sich kein Bild
Vergleichs- beispiel 6		0,1	Es bildete sich kein Bild
Vergleichs- beispiel 7		0,1	Es bildete sich kein Bild

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Proben, d. h. die Beispiele 1 bis 5, eine wesentlich höhere Empfindlichkeit als die Proben der Vergleichsbeispiele 1 bis 7 aufweisen.

#### Beispiele 6 und 7

Durch Durchführen des gleichen Verfahrens zur Herstellung des Aluminiumträgers wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, daß die Aluminiumplatte nicht einer anodischen Oxidationsbehandlung in einer wäßrigen Lösung von 20% Schwefelsäure ausgesetzt wurde, wurde die Aluminiumplatte einer anodischen Oxidationsbehandlung in einer wäßrigen Lösung von 5% Phosphorsäure über 2 min bei einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> ausgesetzt, so daß die Bedeckung der anodischen Oxidationsschicht 0,8 g/m<sup>2</sup> betrug, und dann wurde sie anschließend mit einer wäßrigen Lösung von 3% Natriumsilikat über 10 s bei 70°C behandelt. Dann wurde die Überzugszusammensetzung mit der folgenden Formulierung auf die Aluminiumplatte aufgebracht, um eine lichtempfindliche Schicht zu bilden.

Überzugszusammensetzung		
Pentaerythrittetraacrylat	1,5 g	
Benzylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (Copolymerisationsverhältnis als Molverhältnis: 65/35)	3,0 g	
Photopolymerisationsinitiator (in Tabelle 2 gezeigt)		65
Kupferphthalocyaninpigment	0,2 g	
fluorhaltiges nichtionisches oberflächenaktives Mittel		

(Fluorad FC-340, Handelsname, hergestellt von 3M Co.)

Methylethylketon

Propylenglykolmonomethyletheracetat

0,03 g

20 g

20 g

- 5 Die Trockenbeschichtung der lichtempfindlichen Schicht betrug  $1,5 \text{ g/m}^2$ . Es wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 eine Sauerstoffabfangschicht, zusammengesetzt aus Polyvinylalkohol, auf der lichtempfindlichen Schicht gebildet. Die Belichtung wurde unter Verwendung eines Druckers FT 26V2 UPNS, hergestellt von Nuarc Co. in den Vereinigten Staaten (Lichtquelle: 2 kW, Metallhalogenidlampe) bei drei Zählungen aus einer Distanz von 1 m durchgeführt. Die Empfindlichkeitsmessung wurde unter Verwendung des gleichen Step Guide
- 10 wie im Beispiel 1 durchgeführt, und die Entwicklung wurde durch Eintauchen der Platte in einen Entwickler mit der folgenden Zusammensetzung (beschrieben in der JA-PS 42860/81) durchgeführt

Natriumsulfit

3 g

Benzylalkohol

30 g

15 Triethanolamin

20 g

Monoethanolamin

5 g

Pelex NBL (Natrium-t-butyl-naphthalinsulfonat, hergestellt von Kao Atlas Co.)

30 g

Wasser

1000 g

20

über 1 min bei  $25^\circ\text{C}$ , um die unbelichteten Teile zu entfernen.

Die Ergebnisse mit Bezug auf die Empfindlichkeit, die die Wirkung der Änderung der Photopolymerisationsinitiatoren zeigen, sind in Tabelle 2 angegeben.

25

30

35

40

45

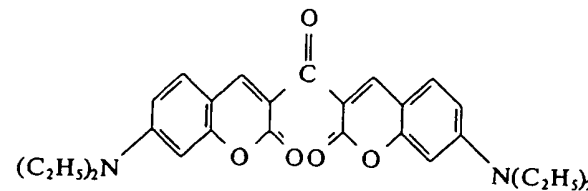
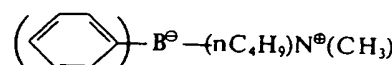
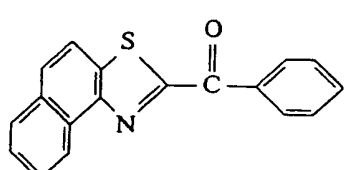
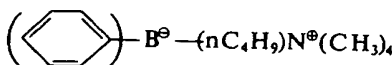
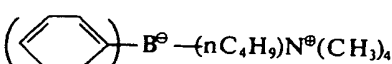
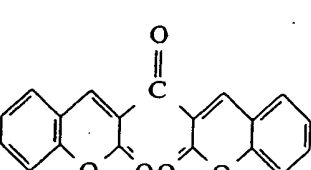
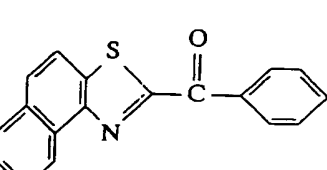
50

55

60

65

Tabelle 2

Photopolymersisationsinitiator		klare Stufenzahl (Stufe)		
				5
Beispiel 6		0,1	10,2	10
		0,1		15
Beispiel 7		0,1	15,5	20
		0,1		25
Vergleichs- beispiel 8		0,1	Es bildete sich kein Bild	30
Vergleichs- beispiel 9		0,1	2,0	35
Vergleichs- beispiel 10		0,1	4,0	40
				45

Wie sich aus den Ergebnissen der vorstehenden Tabelle ergibt, zeigen die erfindungsgemäßen Proben, d. h. die Beispiele 6 und 7, wesentlich höhere Empfindlichkeiten als die Vergleichsbeispiele 8 bis 10.

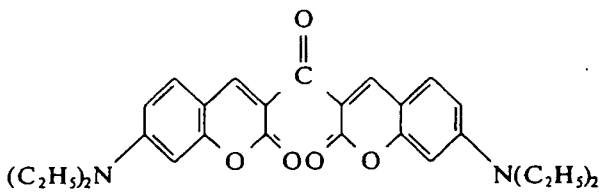
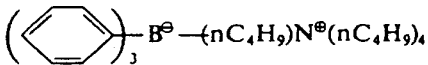
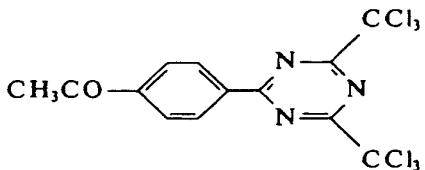
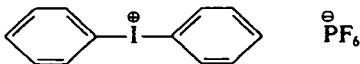
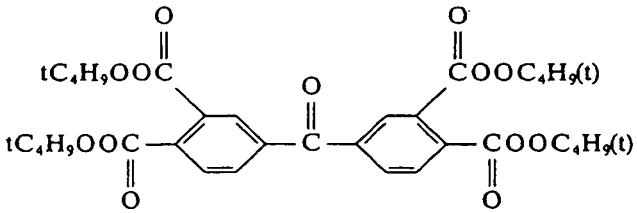
Beispiele 8 bis 17 und Vergleichsbeispiele 11 bis 14

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß ein Photopolymerisationsinitiatorsystem wie in Tabelle 3 gezeigt verwendet wurde. Die Ergebnisse der Lichtempfindlichkeitstests sind in Tabelle 3 gezeigt.

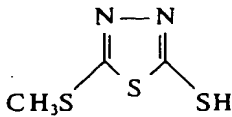
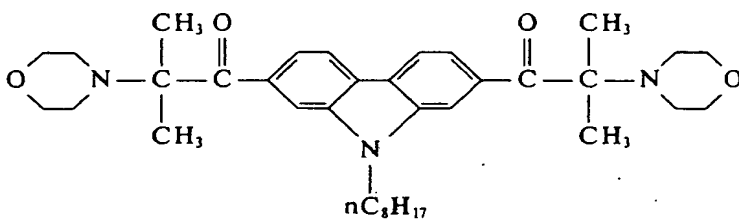
Zusätzlich wurde die Empfindlichkeit jeder Probe gegenüber einem Ar<sup>+</sup>-Laserstrahl wie folgt gemessen.

Die Probe wurde durch ein ND-Filter mit einem einzelnen Ar<sup>+</sup>-Laserstrahl mit einem Strahldurchmesser von 25 µm bei einer Wellenlänge von 488 nm (Modell 95-3, hergestellt von Lexel Co.) mit variierender Intensität abgetastet. Nach der Entwicklung wurde die Breite der reproduzierten Linie gemessen, und die Intensität des Laserstrahls, die eine reproduzierte Linienbreite von 25 µm erforderte, wurde als Empfindlichkeit genommen.

Tabelle 3

Photopolymerisationsinitiator		klare Stufen- zahl (Stufe)	Ar <sup>+</sup> -Laserstrah- lenintensität (MJ/cm)
Beispiel Nr. 8	 <p>0,1 g [nachstehend als Verbindung (b)-13 bezeichnet]</p> <p>   0,065 g [nachstehend als Verbindung (a)-4 bezeichnet] </p> <p>   0,043 g [nachstehend als Verbindung (c)-28 bezeichnet] </p>	9,8	0,73
9	<p>Verbindung (b)-13 0,1 g</p> <p>Verbindung (a)-4 0,065 g</p> <p>   0,052 g [nachstehend als Verbindung (c)-26 bezeichnet] </p>	9,2	0,89
10	<p>Verbindung (b)-13 0,1 g</p> <p>Verbindung (a)-4 0,065 g</p> <p>   0,156 g [nachstehend als Verbindung (c)-29 bezeichnet] </p> <p>Verbindung (b)-13 0,1 g</p>	10,2	0,65



Photopolymerisationsinitiator			klare Stufen- zahl (Stufe)	Ar <sup>+</sup> -Laserstrah- lenintensität (MJ/cm)
Beispiel Nr.				
11	Verbindung (a)-4 0,065 g		9,1	0,94
				
	0,02 g			
	[nachstehend als Verbindung (c)-30 bezeichnet]			
12	Verbindung (b)-13 0,1 g		8,2	1,3
	Verbindung (a)-4 0,065 g			
				
	0,1 g			
	[nachstehend als Verbindung (d)-8 bezeichnet]			
13	Verbindung (b)-13 0,1 g		10,4	0,60
	Verbindung (a)-4 0,065 g			
	Verbindung (d)-8 0,1 g			
	Verbindung (c)-28 0,043 g			
14	Verbindung (b)-13 0,1 g		10,1	0,67
	Verbindung (a)-4 0,065 g			
	Verbindung (d)-8 0,1 g			
	Verbindung (c)-26 0,052 g			
15	Verbindung (b)-13 0,1 g		10,5	0,59
	Verbindung (a)-4 0,065 g			
	Verbindung (d)-8 0,1 g			
	Verbindung (c)-29 0,156 g			
16	Verbindung (b)-13 0,1 g		9,7	0,77
	Verbindung (a)-4 0,065 g			
	Verbindung (d)-8 0,1 g			
	Verbindung (c)-30 0,02 g			
17	Verbindung (b)-13 0,1 g		7,2	1,8
	Verbindung (a)-4 0,065 g			

		Photopolymerisationsinitiator	klare Stufen- zahl (Stufe)	Ar <sup>+</sup> -Laserstrah- lenintensität (MJ/cm)
5	Vergleichs- beispiele Nr.			
10	11	Verbindung (b)-13 0,1 g Verbindung (c)-29 0,156 g	7,0	2,0
15	12	Verbindung (b)-13 0,1 g Verbindung (c)-28 0,043 g	6,8	3,1
	13	Verbindung (b)-13 0,1 g Verbindung (c)-26 0,052 g	6,7	3,2
20	14	Verbindung (b)-13 0,1 g Verbindung (c)-30 0,02 g	Es bildete sich kein Bild	

25 Aus den Ergebnissen der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Empfindlichkeit weiter erhöht werden kann durch Einarbeitung der Komponente (c) und/oder der Verbindung (d) in die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung.

30

35

40

45

50

55

60

65